



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Célia Maria Torres de Sousa

## **Valorização energética de resíduos industriais têxteis e poliméricos**

Fevereiro de 2009



**Universidade do Minho**

Escola de Engenharia

Célia Maria Torres de Sousa

## **Valorização energética de resíduos industriais têxteis e poliméricos**

Tese de Mestrado  
Mestrado em Tecnologia do Ambiente

Trabalho efectuado sob a orientação do  
**Professor Doutor Fernando Castro**  
e da  
**Professora Doutora Cândida Vilarinho**

Fevereiro de 2009

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE, APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE

Universidade do Minho, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

À minha filha Beatriz



## AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, pela dedicação, apoio e esforço que revelaram ao longo de todo o meu percurso académico,
- Ao meu marido, pela paciência e apoio demonstrado no decorrer de mais esta importante etapa da minha vida,
- À Clara e Eva pelo apoio demonstrado,
- A todas as pessoas, Instituições e empresas, que de alguma forma prestaram a sua colaboração e tornaram possível esta dissertação, nomeadamente:
  - Aos meus Orientadores, Professor Doutor Fernando Castro e Professora Doutora Cândida Vilarinho;
  - Eng<sup>a</sup> Irene Morais, Eng. Hugo Antoninho, Eng<sup>a</sup> Alice Pinto, Eng<sup>a</sup> Tânia e Eng<sup>a</sup> Ana Isabel, do CVR- Centro para a Valorização de Resíduos;
  - Professor Doutor Delfim Soares e Miguel Abreu, do Departamento de Engenharia Mecânica;
  - Às empresas, Endutex- Revestimentos Têxteis S.A., Endutex-Tinturaria e Acabamento de Malhas S.A., Malhas SoniCarla S.A., Empresas Pizarro, Mabera- Acabamentos Têxteis S.A., B. Sousa Dias & Filhos S.A. e Domingos de Sousa & Filhos S.A.,



# **Valorização energética de resíduos industriais têxteis e poliméricos**

## **RESUMO**

A presente dissertação aborda a valorização energética de resíduos sólidos, no contexto da gestão integrada de resíduos e da produção de energia através de resíduos como alternativa à utilização de combustíveis fósseis.

De entre os resíduos sólidos produzidos pela Indústria Têxtil, existem grandes quantidades de resíduos com alto valor energético que são normalmente encaminhados para aterros controlados, sem qualquer valorização e com custos ambientais e económicos elevados, quando poderiam ser utilizados como fonte de energia. Neste contexto, após um enquadramento de questões relacionadas com a Indústria Têxtil, resíduos e energia e uma pesquisa sobre tecnologias disponíveis para valorização energética de resíduos sólidos, em especial de resíduos sólidos de matriz polimérica, conduziu-se um estudo com resíduos sólidos de seis empresas do sector têxtil, implantadas na Região do Vale do Ave, com o objectivo de analisar a sua potencialidade de valorização energética. Assim, foram determinadas algumas características dos resíduos, nomeadamente, perda a 105°C, poder calorífico e teor em cinzas, realizada a caracterização química dessas cinzas, finalizando com ensaios de DSC-TGA de forma a verificar-se o comportamento térmico dos resíduos.

Os resíduos apresentaram valores de poder calorífico que variam entre 3500 e 10400 Kcal/Kg (em base seca), uma perda a 105°C abaixo dos 6,5%, e um máximo teor em cinzas de 15%. Algumas das cinzas contudo apresentaram um alto conteúdo de metais pesados. Traçado o perfil térmico dos resíduos verificou-se que a sua decomposição ocorre a temperaturas baixas resultando, independentemente da atmosfera em que decorre o processo, num baixo conteúdo em sólido residual, verificando-se no entanto quando em presença de oxigénio melhores resultados. Os resíduos evidenciaram assim um potencial de aproveitamento para produção de energia.





# **Energy recovery from polymeric and textile industrial wastes**

## **ABSTRACT**

The present work board the energy recovery from solid waste, in terms of waste integrated management and the use of it to energy production as an alternative to fossil fuels.

Among the solid waste produced by textile industry, there is a large quantity of waste with high energy values which are usually sent to controlled landfills, without any recovery and representing high economical and environmental costs, as could be used as a source of energy. In this context, after a framework of issues related to the reality of the textile industry, waste and energy and a research of available technologies to energy recovery from solid waste, specially the polymer based ones, the potentiality of energy recovery from solid waste of some Vale do Ave textile companies was investigated. Therefore, some waste characteristics were determined, including loss at 105 ° C, calorific value and ash content, performed the chemical characterization of these ashes, ending with DSC-TGA tests in order to check the thermal behaviour of waste.

The characterized wastes showed calorific values that vary from 3500 to 10400 kcal/kg (at dry base), a loss at 105°C less than 6.5% and a maximum ash content of 15%. By its thermal profile it was found, regardless process atmosphere, that wastes decomposition occurs at low temperatures resulting, however slightly better in oxygen presence, in a low level of solid fraction. Follow that, the solid wastes collected from different textile companies showed a high potentiality for being used in energy production.



## ÍNDICE

Agradecimentos .....	v
Resumo .....	vii
Abstract .....	ix
Índice de figuras .....	xiii
Índice de tabelas .....	xv
Símbolos e abreviaturas.....	xvii
1. Introdução .....	1
2. Indústria Têxtil, resíduos E Energia .....	5
2.1 Caracterização da Indústria Têxtil.....	5
2.1.1 Análise da Indústria Têxtil a nível Nacional .....	6
2.1.2 Análise da Indústria Têxtil na região do Vale do Ave.....	11
2.2 Resíduos.....	13
2.2.1 Gestão de Resíduos .....	15
2.2.2 Quantidades de resíduos industriais gerados em Portugal.....	16
2.2.3 Resíduos da Indústria Têxtil .....	18
2.3 Energia a partir de resíduos sólidos.....	20
2.3.1 Situação energética a nível Nacional.....	22
2.3.2 Resíduos sólidos, como fonte de energia .....	26
3. Tecnologias disponíveis para valorização energética de resíduos sólidos	29
3.1 Incineração .....	31
3.1.1 Processo.....	35
3.1.2 Incineradores .....	36
3.1.2.1 Incineradores de forno rotativo .....	37
3.1.2.2 Incineradores de forno de leito fluidizado .....	39
3.1.2.3 Incineradores de forno de grelha .....	42
3.1.3 Co-incineração.....	44
3.2 Gasificação .....	45
3.2.1 Processo.....	49
3.2.2 Gasificadores .....	50
3.2.2.1 Gasificadores de leito fixo.....	51
3.2.2.2 Gasificadores de leito fluidizado .....	54

3.2.3	Sistema de Ciclo combinado com Gasificação Integrada (IGCC)	56
3.2.4	Gasificação por Plasma .....	57
3.3	Pirólise .....	59
3.3.1	Processo .....	63
3.3.2	Reactores .....	65
4.	Estudo da valorização energética de resíduos sólidos da Indústria Têxtil	69
4.1	Parte experimental e métodos .....	69
4.1.1	Levantamento dos resíduos sólidos gerados pelas empresas da Indústria Têxtil na região do Vale do Ave.....	69
4.1.2	Caracterização dos resíduos sólidos seleccionados.....	70
4.1.2.1	Poder calorífico superior (PCS) .....	70
4.1.2.2	Perda a 105°C .....	71
4.1.2.3	Teor de cinzas e sua caracterização química.....	71
4.1.3	Ensaio de DSC-TGA .....	71
4.2	Resultados e discussão .....	72
4.2.1	Levantamento dos resíduos sólidos gerados pelas empresas da Indústria Têxtil na região do Vale do Ave.....	73
4.2.2	Caracterização dos resíduos sólidos seleccionados.....	77
4.2.3	Ensaio de DSC-TGA .....	84
5.	Considerações finais e sugestões de trabalho .....	95
6.	Bibliografia .....	97
	Anexos .....	107
	Anexo 1 – Inquérito .....	109

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Distribuição geográfica das empresas da Indústria Têxtil no território nacional.....	7
Figura 2- a) Número de empresas b) Pessoal ao serviço, da Indústria Têxtil nacional.....	8
Figura 3- Estrutura das empresas da Indústria Têxtil.....	9
Figura 4- a) Número de empresas b) Pessoal ao serviço, da Indústria Têxtil na região do Vale do Ave.....	12
Figura 5- Classificação dos resíduos segundo a sua origem e as suas características .....	14
Figura 6- Quantidade de resíduos industriais gerados em Portugal.....	17
Figura 7- Dependência externa em energia .....	23
Figura 8- Contribuição das fontes de energia renováveis para a produção de energia primária .....	23
Figura 9- Consumo energia primária.....	24
Figura 10- Consumo energia primária por tipo de fonte e energia .....	24
Figura 11- Consumo energia final .....	25
Figura 12- Consumo energia final por sector de actividade económica .....	25
Figura 13- Processos de conversão térmica .....	30
Figura 14- Tecnologias para valorização energética de resíduos e aplicações finais energéticas .....	30
Figura 15- Sistema de incineração- Linha 2 - Ekokem.....	39
Figura 16- Sistema de incineração- Instalação de Laut, Alemanha .....	43
Figura 17- Esquema de um gasificador de contracorrente.....	52
Figura 18- Esquema de um gasificador de co-corrente.....	52
Figura 19- Esquema de um gasificador de correntes cruzadas .....	53
Figura 20- Esquema de um gasificador BGL.....	53
Figura 21- Instalação geral de Schwarze Pumpe (SVZ) .....	54
Figura 22- Diagrama do processo de gasificação de Ebara (TwinRec) .....	56
Figura 23- IGC_Siemens.....	56
Figura 24- Curvas DSC-TGA da amostra 1 em atmosfera de a) argon e b) ar..	85
Figura 25- Curvas DSC-TGA da amostra 2 em atmosfera de a) argon e b) ar..	86

Figura 26- Curvas DSC-TGA da amostra 8 em atmosfera de a) árgon e b) ar..86  
Figura 27- Curvas DSC-TGA da amostra 3 em atmosfera de a) árgon e b) ar..87  
Figura 28- Curvas DSC-TGA da amostra 5 em atmosfera de a) árgon e b) ar..87  
Figura 29- Curvas DSC-TGA da amostra 9 em atmosfera de a) árgon e b) ar..87  
Figura 30- Curvas DSC-TGA da amostra 12 em atmosfera de a) árgon e b) ar..88  
Figura 31- Curvas DSC-TGA da amostra 4 em atmosfera de a) árgon e b) ar..88  
Figura 32- Curvas DSC-TGA da amostra 6 em atmosfera de a) árgon e b) ar..89  
Figura 33- Curvas DSC-TGA da amostra 7 em atmosfera de a) árgon e b) ar..89  
Figura 34- Curvas DSC-TGA da amostra 10 em atmosfera de a) árgon e b) ar..90  
Figura 35- Curvas DSC-TGA da amostra 14 em atmosfera de a) árgon e b) ar..90  
Figura 36- Curvas DSC-TGA da amostra 11 em atmosfera de a) árgon e b) ar..91  
Figura 37- Curvas DSC-TGA da amostra 13 em atmosfera de a) árgon e b) ar..92  
Figura 38- Curvas DSC-TGA da amostra 15 em atmosfera de a) árgon e b) ar..92  
Figura 39- Curvas DSC-TGA da amostra 16 em atmosfera de a) árgon e b) ar..92  
Figura 40- Curvas DSC-TGA da amostra 17 em atmosfera de a) árgon e b) ar..93

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Distribuição geográfica das empresas da Indústria Têxtil, no território nacional.....	7
Tabela 2- Evolução do número de empresas e pessoal ao serviço da Indústria Têxtil nacional .....	8
Tabela 3- Estrutura das empresas da Indústria Têxtil .....	9
Tabela 4- EBE e VAB da Indústria Têxtil nacional .....	10
Tabela 5- VN e Produção da Indústria Têxtil nacional .....	10
Tabela 6- Evolução do número de empresas e pessoal ao serviço da Indústria Têxtil, na região do Vale do Ave.....	11
Tabela 7- EBE, VAB, VN e Produção na Indústria Têxtil na região do Vale do Ave .....	12
Tabela 8- Produção de RI banais, perigosos e não especificados por actividade económica – 2003.....	17
Tabela 9- Destino final dos RI por actividade económica – 2003 (t) .....	18
Tabela 10- Principais características dos diferentes processos de pirólise.....	63
Tabela 11- Diferentes variantes da tecnologia de pirólise.....	67
Tabela 12- Resíduos sólidos produzidos e seu destino final.....	74
Tabela 13- Resíduos seleccionados para estudo de valorização energética...	75
Tabela 14- Caracterização dos resíduos.....	78
Tabela 15- Composição química das cinzas .....	81





## **SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

APA – Agência Portuguesa do Ambiente  
CDR – Combustível derivado de resíduos  
DGEG – Direcção Geral de Energia e Geologia  
DSC – Calorimetria diferencial de varredura  
EBE – Excedente Bruto de Exploração  
EU – União Europeia  
IGCC – Sistema de ciclo combinado com gasificação integrada  
INE - Instituto Nacional de Estatística  
INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação  
Kcal - Quilocalorias  
Ktep – Quilotoneladas de equivalente de petróleo  
LER – Lista Europeia de Resíduos  
MJ – Megajoules  
MW – Megawatt  
PC – Poder calorífico  
PCI – Poder calorífico inferior  
PCS – Poder calorífico superior  
PE – Polietileno  
PME – Pequenas e Médias Empresas  
PVC – Policloreto de vinilo  
RI – Resíduos Industriais  
RIB – Resíduos Industriais Banais  
RIP – Resíduos Industriais Perigosos  
RSU – Resíduos sólidos urbanos  
tep – Tonelada de equivalente de petróleo  
TGA – Análise Termogravimétrica  
VAB – Valor Acrescentado Bruto  
VN – Volume de Negócios

## Símbolos e Compostos Químicos

C – Carbono

Ca – Cálcio

Cd – Cádmio

Cl – Cloro

Cr – Crómio

Cu – Cobre

Fe – Ferro

Hg – Mercúrio

Mg – Magnésio

Mo – Molibdénio

Na – Sódio

Ni – Níquel

Pb – Chumbo

K – Potássio

S – enxofre

Sb – Antimónio

Si – Silício

Sn - Estanho

V – Vanádio

Zn – Zinco

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – Trióxido de Alumínio

$\text{CaO}$  – Óxido de cálcio

$\text{CH}_4$  – Metano

$\text{CO}$  – Monóxido de carbono

$\text{CO}_2$  – Dióxido de carbono

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – Trióxido de ferro

$\text{H}_2$  – Hidrogénio

$\text{H}_2\text{O}$  – Água

$\text{H}_2\text{S}$  – Gás sulfídrico

$\text{HCl}$  – Clorteto de hidrogénio

HF – Fluoreto de hidrogénio  
K<sub>2</sub>O – Óxido de potássio  
MgO – Óxido de Magnésio  
MnO – Óxido de manganésio  
N<sub>2</sub> – Azoto/Nitrogénio  
Na<sub>2</sub>O – Óxido de sódio  
NH<sub>3</sub> – Amoníaco  
NO – Monóxido de azoto  
NO<sub>2</sub> – Dióxido de azoto  
NO<sub>x</sub> – Óxidos de azoto  
O<sub>2</sub> – Oxigénio  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Óxido de fósforo  
SO<sub>2</sub> – Dióxido de enxofre  
SiO<sub>2</sub> – Dióxido de silício  
TiO<sub>2</sub> – Dióxido de titânio



## 1. INTRODUÇÃO

Os resíduos são um importante problema ambiental, quer pelo desaproveitamento de matéria-prima que representam, quer pelo impacte negativo que a sua existência e deficiente gestão pode originar, podendo contaminar o solo, a água e o ar, e por isso, modificar o meio ambiente de forma irreversível.

A forma mais simples de lidar com os resíduos era, e ainda é, a deposição em aterro, mas ao longo dos últimos anos tem havido uma crescente preocupação pública em torno desta questão [1]. A deposição de resíduos em aterros tem provocado vários problemas ao meio ambiente e tornou-se num problema ambiental global, não sendo mais uma solução de longo prazo, como já foi considerada anteriormente. A ocupação de grandes terrenos e a libertação de contaminantes que podem afectar o ambiente envolvente e a saúde pública são alguns dos seus efeitos negativos.

A que antes era considerada a solução mais económica e simples, actualmente traduz-se numa factura bem cara para a saúde humana e ambiente. A gestão adequada de resíduos é, na actualidade, um dos grandes desafios com que se debatem as sociedades modernas.

Para além das consequências ambientais da deposição em aterro de resíduos, juntamente com as grandes quantidades que hoje em dia são geradas, a questão energética é também, cada vez mais, uma grande preocupação a nível mundial. Presentemente, já existe uma forte consciência de que a produção de energia e o seu uso tem um impacte ambiental que necessita ser minorado.

Devido ao seu grande potencial energético, verifica-se actualmente um consumo excessivo de combustíveis fósseis, o que está a originar o esgotamento das suas reservas limitadas, receando-se que a curto prazo deixem de satisfazer o crescimento de consumo de energia que se tem

verificado. Para além dos factores económicos que esta situação acarreta, como por exemplo a instabilidade do preço do barril de petróleo, temos em paralelo os factores ambientais, que hoje em dia são cada vez mais motivo de preocupação, tais como, alterações climáticas e ambientais, que devido ao uso destes combustíveis vão sendo gravemente sentidas.

Os combustíveis fósseis, denominados de fontes de energia não renováveis, têm um tempo de formação de milhões de anos, não conseguindo a sua capacidade natural de renovação acompanhar o seu rápido consumo. Estas fontes de energia estão concentradas em zonas específicas do planeta, o que torna alguns países consumidores completamente dependentes dos países produtores, para o seu abastecimento energético. Durante a produção de energia, ou seja, durante a queima destes combustíveis, são produzidas grandes quantidades de vapor de água e de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), um dos principais gases responsáveis pelo efeito de estufa do planeta, o que provoca efeitos ambientais com consequência ao nível do clima e da saúde pública.

Perante estes factos, realça-se todo o interesse em procurar soluções viáveis, para a produção de energia, sendo actualmente as fontes de energia renováveis a alternativa mais em discussão.

O uso de fontes de energia renováveis é visto, como uma prioridade, existindo actualmente um profundo trabalho de investigação em torno das suas potencialidades.

Denominam-se de renováveis porque não se consegue prever um fim temporal para a sua utilização, sendo no entanto limitadas em termos de quantidade de energia que é possível extrair em cada momento. As principais vantagens da sua utilização consistem no facto de:

- Estarem democraticamente distribuídas por todo o globo, podendo ser exploradas localmente, o que contribui para reduzir a necessidade de importação de energia de outros países, diminuindo assim a dependência energética externa;

- Terem um menor impacto ambiental, uma vez que se tratam de energias consideradas mais limpas, permitindo reduzir significativamente as emissões de CO<sub>2</sub>.

Uma interessante alternativa de entre todas as energias renováveis é a valorização energética de resíduos. Esta passa pelo aproveitamento do potencial energético dos resíduos por diferentes métodos e de forma económica [2].

Esforços recentes, no sentido de evitar a deposição em aterros e a necessidade de fontes de energia renováveis, levaram a uma oportunidade de mudar o curso dos processos alternativos de tratamento de resíduos sólidos [3]. As políticas de gestão de resíduos, da maior parte dos países desenvolvidos, estão rapidamente a mover-se no sentido da recuperação do material e energia, deixando a deposição em aterro só como último recurso [4].

A actual política nacional de gestão de resíduos consiste em reiterar os princípios básicos de prevenção, que passam pela redução na origem, seguido da sua valorização através da reutilização, reciclagem ou valorização energética. Só em última instância é que os resíduos devem sofrer uma operação de eliminação definitiva, nomeadamente a sua deposição em aterro [5].

Dá-se, hoje em dia, mais ênfase à valorização dos resíduos do que à sua eliminação, devendo estes ser considerados como um recurso e não como um desperdício.

A produção de energia através de resíduos proporcionaria assim um duplo benefício ambiental. Primeiro, a redução de resíduos enviados para aterro e segundo, a recuperação de energia, funcionando estes como fonte de energia renovável em alternativa aos combustíveis fósseis e reduzindo a emissão de gases com efeito de estufa.



A Indústria Têxtil, uma das mais importantes no sector industrial português, não está à margem destes problemas ambientais, gerando quantidades significativas de resíduos a partir dos seus processos produtivos e auxiliares. De entre os resíduos sólidos produzidos por este sector, existe grandes quantidades de resíduos com alto valor energético.

Actualmente, no Vale do Ave, região com forte tradição têxtil e onde se concentram em maior número as empresas deste sector, esses resíduos são normalmente encaminhados para aterros controlados, sem qualquer valorização e com custos ambientais e económicos elevados. Com a sua reciclagem fortemente dificultada dada a mistura existente de diversos tipos de compostos poliméricos, importa estudar a viabilidade de se proceder à valorização energética desses resíduos.

A presente dissertação tem como objectivo estudar a potencialidade e vias alternativas de valorização energética de resíduos sólidos da Indústria Têxtil, nomeadamente de matriz polimérica. Pretendendo com isso, dar um destino final mais adequado ao resíduo em detrimento da deposição em aterro ou a acumulação nas instalações da empresa como tem vindo a acontecer, e valorizá-lo como um recurso energético.

Para a sua elaboração tomou-se como ponto de partida a recolha, selecção e tratamento de um vasto conjunto de informação sobre Indústria Têxtil, resíduos e energia. Numa segunda fase, a pesquisa de tecnologias disponíveis para valorização energética de resíduos sólidos e por último, o estudo da potencialidade de valorização energética de resíduos sólidos da Indústria Têxtil. O estudo envolveu a determinação de algumas características, do ponto de vista da valorização energética, de resíduos sólidos produzidos por empresas do sector têxtil implantadas na região do Vale do Ave e a análise do seu comportamento térmico.

## **2. INDÚSTRIA TÊXTIL, RESÍDUOS E ENERGIA**

### **2.1 CARACTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Pretende-se neste ponto, caracterizar de forma global o sector da Indústria Têxtil no âmbito socio-económico, recorrendo para tal à recolha de um conjunto de dados estatísticos relevantes para a análise.

A Indústria Têxtil é uma indústria com muita tradição e apesar da grave crise que atravessa ainda é uma das mais importantes no sector industrial português, assumindo desde sempre um papel de relevo em termos de emprego e uma posição de destaque na economia portuguesa. Trata-se de um sector maduro, fragmentado e sujeito a desajustamentos periódicos entre a oferta e a procura, cujo desempenho se encontra fortemente condicionado pelas flutuações da actividade económica mundial [6].

A liberalização do comércio têxtil mundial, com a consolidação da posição dos países asiáticos no mercado europeu, veio agravar as dificuldades que este sector tem vindo a sentir nos últimos anos, afectando não só Portugal mas todo o sector da Indústria Têxtil europeia. O futuro e retoma deste sector passa pela aposta cada vez maior em factores como a I&D, inovação, design, procura da excelência, qualidade, distribuição, logística e também pela internacionalização dos seus produtos, principalmente aqueles que contenham elevados níveis de diferenciação. Em Portugal já se começa a registar algum comportamento empreendedor e exemplo disso é o subsector dos Têxteis Técnicos, incluindo o vestuário de protecção e os materiais compósitos. Estes produtos, fazem parte dos novos materiais, muito leves e extremamente resistentes, sendo aplicados em áreas tão diversas como os transportes, a aeronáutica e a aeroespacial, a medicina, a construção civil, a agricultura, a indústria militar, o desporto, o vestuário de protecção, etc., áreas onde o desempenho técnico é fundamental. O sector têxtil deve assim reforçar e apostar em factores de competitividade intangíveis de modo a projectarem as empresas no mercado e as empresas

orientarem-se para os elementos que mais contribuem para acrescentar valor ao seu produto, tornando-se assim mais competitivas.

### **2.1.1 *Análise da Indústria Têxtil a nível Nacional***

A Indústria Têxtil em Portugal está concentrada em três grandes regiões:

- Maioritariamente a Norte, onde estão situadas as empresas do sector algodoeiro (têxteis-lar, tecidos e malhas à base de algodão, vestuário exterior e interior, cordas e redes), especificamente no Vale do Ave;  
A Região Norte é das zonas mais industrializadas da Europa, sendo até há bem pouco tempo a 10<sup>a</sup> mais industrializada [7].
- Lisboa, empresas de fabricação de fibras sintéticas;
- Centro, empresas do sector dos lanifícios (fios, tecidos e malhas à base de lã) e empresas de confecção de vestuário exterior, principalmente na Beira Interior.

Segundo Vasconcelos [6], esta localização está essencialmente relacionada com factores tangíveis de produção, ou seja, o custo de mão-de-obra e das matérias-primas, o que na sua perspectiva, acabou por se tornar uma vantagem competitiva para as empresas do sector.

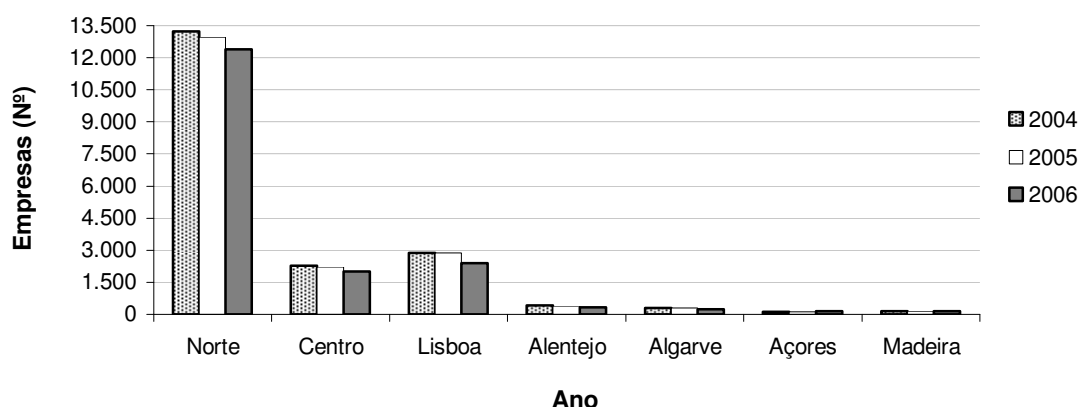
Em 2006, último ano para o qual o Instituto Nacional de Estatística disponibiliza dados, o número de empresas da Indústria Têxtil na região Norte, representava cerca de 70,6% do total de empresas em Portugal deste sector, enquanto que o número destas em Lisboa e Centro, representavam apenas 13,5% e 11,4%, respectivamente.

A tabela 1 e figura 1 permitem, avaliar a distribuição das empresas do sector têxtil no território nacional e a sua evolução, entre 2004 e 2006.

**Tabela 1- Distribuição geográfica das empresas da Indústria Têxtil, no território nacional**

	<b>Empresas (Nº)</b>		
	<b>2004</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>
<b>Norte</b>	13.236	12.976	12.383
<b>Centro</b>	2.271	2.210	2.016
<b>Lisboa</b>	2.870	2.864	2.387
<b>Alentejo</b>	412	401	336
<b>Algarve</b>	288	306	233
<b>Açores</b>	114	127	135
<b>Madeira</b>	144	147	153

Fonte: INE, *Sistemas de Contas Integradas das Empresas, de 2004 a 2006*

**Figura 1- Distribuição geográfica das empresas da Indústria Têxtil no território nacional**

(Fonte: INE, *Sistemas de Contas Integradas, de 2004 a 2006*)

A crescente globalização, a abertura do mercado comunitário aos produtos de países asiáticos associada à dificuldade de se conseguir bons níveis de competitividade ao nível dos preços, dado estes serem países de baixos custos de produção e a valorização do euro face ao dólar, tem provocado impactos de várias ordens na economia mundial, aos quais Portugal não é imune. Um deles é a diminuição do número de empresas deste sector, devido sobretudo à deslocação de empresas estrangeiras que possuíam unidades produtivas em Portugal, assim como de empresas nacionais que deslocam a sua produção para alguns países onde beneficiam de vantagens em custos de produção e ao encerramento de algumas que não conseguem sobreviver num

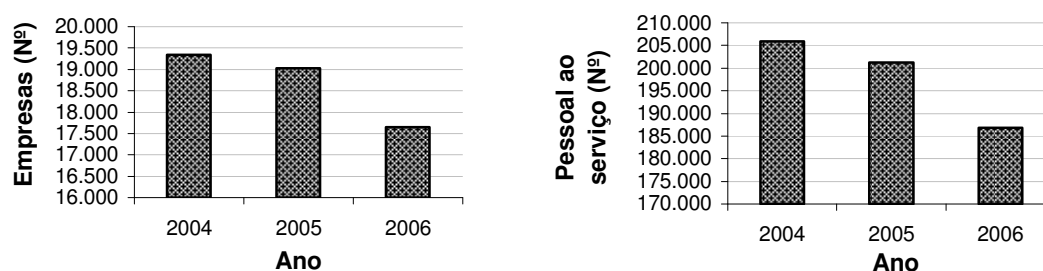
mercado cada vez mais exigente. Associada à contínua redução do número de empresas e redimensionamento de outras devido às novas condições de mercado, verifica-se também uma diminuição do emprego no sector.

Estas reduções podem ser constatadas através da análise da tabela 2 e figura 2, onde se pode encontrar os dados relativos ao número de empresas da Indústria Têxtil nacional e pessoal ao seu serviço, desde 2004 a 2006.

**Tabela 2- Evolução do número de empresas e pessoal ao serviço da Indústria Têxtil nacional**

		2004	2005	2006
<b>Empresas (Nº)</b>	<b>Total</b>	1.016.507	1.057.158	1.085.435
	<b>Indústrias Transformadoras</b>	102.723	104.262	97.958
	<b>Indústria Têxtil</b>	19.335	19.031	17.643
<b>Pessoal ao serviço (Nº)</b>	<b>Total</b>	3.607.327	3.680.588	3.738.983
	<b>Indústrias Transformadoras</b>	872.583	868.881	830.116
	<b>Indústria Têxtil</b>	205.901	201.265	186.837

Fonte: INE, *Sistemas de Contas Integradas das Empresas*, de 2004 a 2006



**Figura 2- a) Número de empresas b) Pessoal ao serviço, da Indústria Têxtil nacional**

(Fonte: INE, *Sistemas de Contas Integradas*, de 2004 a 2006)

O número de empresas deste sector a operar no mercado nacional, tem vindo a diminuir e em 2006 essa diminuição foi mais acentuada, existindo menos 1388 empresas do que em 2005. Nesse ano, o sector era composto por 17.643 empresas, representando cerca de 18% do total de unidades produtivas da

Indústria Transformadora nacional e 1,6% das empresas totais a operar em Portugal.

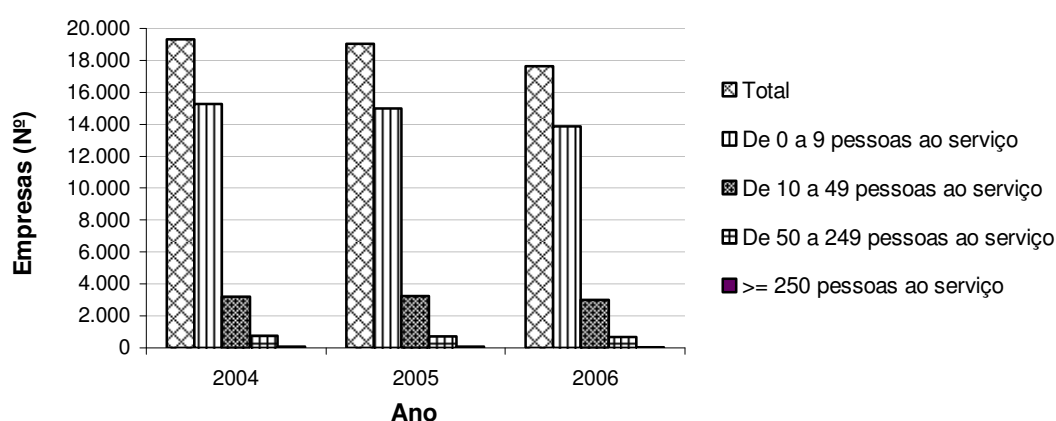
O pessoal ao serviço da Indústria Têxtil representava em 2006, 23% do total da Indústria Transformadora nacional e 5,0% do total nacional.

Quanto à dimensão das empresas, através dos dados da tabela 3 e visualização da figura 3, estas classificam-se de PME, com predominância das de pequena dimensão, com menos de 9 trabalhadores. Representando em 2006, 79% do total de empresas deste sector.

**Tabela 3- Estrutura das empresas da Indústria Têxtil**

	Empresas (Nº)		
	2004	2005	2006
<b>Total</b>	19.335	19.031	17.643
<b>De 0 a 9 pessoas ao serviço</b>	15.286	14.983	13.873
<b>De 10 a 49 pessoas ao serviço</b>	3.211	3.245	3.020
<b>De 50 a 249 pessoas ao serviço</b>	765	734	693
<b>&gt;= 250 pessoas ao serviço</b>	73	69	57

Fonte: INE, *Sistemas de Contas Integradas das Empresas*, de 2004 a 2006



**Figura 3- Estrutura das empresas da Indústria Têxtil** (Fonte: INE, *Sistemas de Contas Integradas*, de 2004 a 2006)

A tabela 4 e tabela 5 apresentam alguns indicadores económicos e a sua evolução ao longo de três anos consecutivos, para uma melhor caracterização da Indústria Têxtil.

**Tabela 4- EBE e VAB da Indústria Têxtil nacional**

		2004	2005	2006
<b>EBE</b> (milhões €)	<b>Total</b>	29.292	30.032	31.374
	<b>Indústrias Transformadoras</b>	7.168	6.968	7.152
	<b>Indústria Têxtil</b>	540	433	436
<b>VAB</b> (milhões €)	<b>Total</b>	72.350	74.956	77.964
	<b>Indústrias Transformadoras</b>	18.747	18.629	18.713
	<b>Indústria Têxtil</b>	2.431	2.262	2.204

Fonte: INE, *Sistemas de Contas Integradas das Empresas, de 2004 a 2006*

Após se ter verificado em 2005 uma descida acentuada no Excedente Bruto de Exploração (EBE), em 2006 este voltou a subir, ainda que ligeiramente. A diminuição do custo com o pessoal, uma vez que diminuiu o pessoal ao serviço das empresas do sector têxtil e o Valor Acrescentado Bruto (VAB) a variar pouco, contribuiu para este aumento.

**Tabela 5- VN e Produção da Indústria Têxtil nacional**

		2004	2005	2006
<b>VN</b> (milhões €)	<b>Total</b>	303.306	318.061	331.632
	<b>Indústrias Transformadoras</b>	71.398	73.103	76.908
	<b>Indústria Têxtil</b>	7.479	6.993	6.931
<b>Produção</b> (milhões €)	<b>Total</b>	203.175	215.466	224.435
	<b>Indústrias Transformadoras</b>	67.210	69.352	73.461
	<b>Indústria Têxtil</b>	7.248	6.756	6.749

Fonte: INE, *Sistemas de Contas Integradas das Empresas, de 2004 a 2006*

Tendo em consideração os dados respeitantes ao volume de negócios (VN) e à produção das empresas da Indústria Têxtil, denota-se a partir dos últimos anos uma diminuição do volume de negócios acompanhada pela diminuição do valor da produção. Valores justificáveis com os ajustes que este sector tem sofrido.

Em 2006, a Indústria Têxtil representava:

- |  |                     |
|--|---------------------|
| ▪ 6,1% do EBE                          | ▪ 1,4% do EBE       |
| ▪ 12% do VAB                           | ▪ 2,8% do VAB       |
| ▪ 9,0% do VN                           | ▪ 2,1% do VN        |
| ▪ 9,2% da Produção                     | ▪ 3,0% da Produção  |
| ↳ do total da Indústria Transformadora | ↳ do total nacional |

### 2.1.2 Análise da Indústria Têxtil na região do Vale do Ave

O Vale do Ave é a região onde está concentrado o maior número de empresas da Indústria Têxtil do Norte de Portugal. Esta região conta com vários séculos de tradição têxtil e cerca de 150 anos de habituação ao modelo fabril, um trabalho persistente e em crise, que tem envolvido, directa ou indirectamente, a maioria da sua população [8]. A Indústria Têxtil é, nesta região, a principal fonte geradora de emprego.

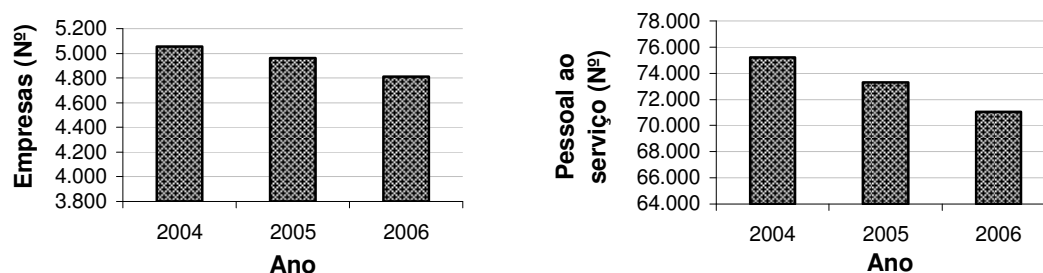
À semelhança do que acontece a nível nacional, o número de empresas da Indústria Têxtil nesta região tem vindo a diminuir (tabela 6 e figura 4) contribuindo para um desemprego crescente.

**Tabela 6- Evolução do número de empresas e pessoal ao serviço da Indústria Têxtil, na região do Vale do Ave**

		2004	2005	2006
	Total	41.785	43.074	44.523
<b>Empresas (Nº)</b>	<b>Indústria Têxtil</b>	5.057	4.960	4.809
		2004	2005	2006
	Total	197.446	197.494	198.153
<b>Pessoal ao serviço (Nº)</b>	<b>Indústria Têxtil</b>	75.191	73.303	71.072

Fonte: INE, *Sistemas de Contas Integradas das Empresas*, de 2004 a 2006





**Figura 4- a) Número de empresas b) Pessoal ao serviço, da Indústria Têxtil na região do Vale do Ave** (Fonte: INE, Sistemas de Contas Integradas, de 2004 a 2006)

Em 2006 existiam 4.809 empresas têxteis, representando 11% do total de empresas nesta região e 27% do total de empresas do país deste sector. O pessoal ao serviço representava 36% do total nesta região e 38% do total ao serviço da Indústria Têxtil nacional.

A tabela 7 apresenta a evolução de alguns indicadores económicos, demonstrando o grau de importância desta Indústria nesta região.

**Tabela 7- EBE, VAB, VN e Produção na Indústria Têxtil na região do Vale do Ave**

		2004	2005	2006
EBE (milhões €)	Total	950	838	972
	Indústria Têxtil	269	216	223
VAB (milhões €)	Total	2.867	2.779	2.958
	Indústria Têxtil	1.020	944	948
VN (milhões €)	Total	11.174	11.450	11.916
	Indústria Têxtil	3.326	3.121	3.145
Produção (milhões €)	Total	8.362	8.453	8.836
	Indústria Têxtil	3.270	3.039	3.089

Fonte: INE, Sistemas de Contas Integradas das Empresas, de 2004 a 2006

Em 2006, a Indústria Têxtil da região do Vale do Ave, representava:

▪ 23% do EBE	▪ 51% do EBE
▪ 32% do VAB	▪ 43% do VAB
▪ 27% do VN	▪ 46% do VN
▪ 35% da Produção	▪ 46% da Produção
↳ Do total da região do Vale do Ave	↳ do total da Indústria Têxtil nacional

## 2.2 RESÍDUOS

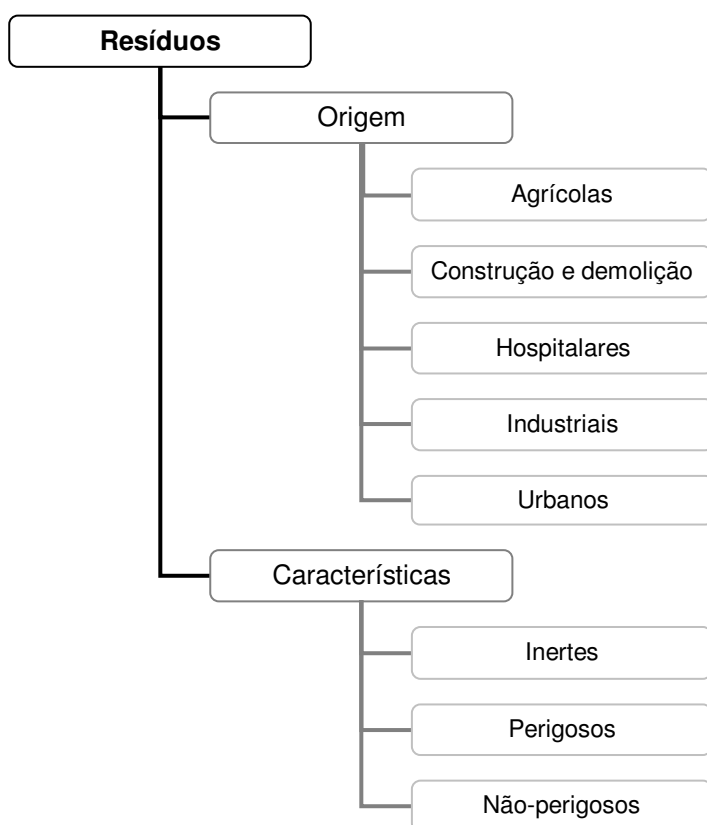
O progresso e o crescimento económico não ocorrem sem originar graves problemas. Os países tentam incrementar o desenvolvimento e o crescimento das suas economias esgotando os recursos naturais e estimulando o desenvolvimento industrial. Como consequência encontram-se, os resíduos provenientes das mais variadas actividades económicas.

A produção crescente de resíduos é um problema actual da nossa sociedade, com grande impacte ambiental, social e económico, podendo mesmo pôr em causa a própria sustentabilidade de um país. Os resíduos para além de serem um desperdício de recursos, se não tiverem uma gestão adequada podem também causar a poluição do ar, do solo e das águas superficiais e subterrâneas.

O termo Resíduos para uma grande parte da comunidade significa lixo, desperdício, poluição, para o qual terão de existir mecanismos para a sua correcta gestão. Segundo o Decreto-Lei nº 178/2006 de 5 de Setembro, diploma português que estabelece o regime jurídico para a gestão de resíduos, “Resíduo é qualquer substância ou objecto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer, nomeadamente os identificados na Lista Europeia de Resíduos” (Portaria nº 209/2004, de 3 de Março) ou ainda todos os definidos nas subalíneas da alínea u, do seu artigo 3º [5].

A classificação dos resíduos (figura 5) deve ser efectuada, tendo por base o disposto na legislação:

- ❖ Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de Setembro;
- ❖ Portaria nº 209/2004, de 3 de Março, adopta para o normativo nacional a Lista Europeia de Resíduos (LER) e procede a uma classificação relativa às características de perigo atribuíveis aos resíduos, em conformidade com o anexo III da Directiva nº 91/689/CEE, do conselho, de 12 de Dezembro, que constam no Anexo II da referida portaria.



**Figura 5- Classificação dos resíduos segundo a sua origem e as suas características**

(Fonte: Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de Setembro e Portaria nº 209/2004, de 3 de Março)

### **2.2.1 Gestão de Resíduos**

A gestão adequada de resíduos é, actualmente, um dos grandes desafios com que se debatem as sociedades modernas. Historicamente, os sistemas de gestão de resíduos surgem em resposta à necessidade de proteger a saúde pública e, nas décadas de 1970 e 1980, mantiveram-se centrados no controlo das descargas para a atmosfera e para as águas superficiais e subterrâneas. Nos últimos anos, o *focus* tem-se deslocado progressivamente para a utilização dos resíduos como recurso.

Considerando a heterogeneidade dos resíduos, a gestão integrada não será mais do que prescreverem-se soluções diferenciadas para os resíduos de acordo com as suas características [9]. Não se pode impor uma solução única para resíduos tão diversos. A responsabilidade pela gestão do resíduo é de quem o produz [5].

Os objectivos fundamentais da política nacional de gestão de resíduos traduzem-se, prioritariamente, na prevenção da sua quantidade bem como perigosidade e na maximização das quantidades recuperadas para valorização, tendo como objectivo a minimização de resíduos enviados para eliminação. É assim definida uma hierarquia das operações de gestão de resíduos da seguinte forma:

1. Prevenção - forma mais efectiva de reduzir o quantitativo de resíduos, o custo associado ao seu manuseamento e o respectivo impacte ambiental;
2. Valorização - visa a reutilização, a reciclagem ou a valorização energética, tendo as duas primeiras preferência sobre a última;
3. Eliminação final - sendo a forma mais comum a deposição em aterro.

Os resíduos não devem ser considerados como um desperdício mas sim como um recurso.

A eliminação definitiva de resíduos, nomeadamente a sua deposição em aterro, solução mais utilizada mas cada vez mais restrita, ocupa o último grau na gestão de resíduos. Representa a solução menos desejável, pois não se valoriza nem aproveita o potencial ainda contido nos resíduos. Para além disso é actualmente considerada um problema pelos impactos que gera e pelos altos custos associados [2]. Os aterros ocupam grandes extensões de terreno. A maior parte dos materiais neles depositados mantêm-se inalterados durante longos períodos de tempo. Os locais disponíveis e adequados para a sua construção são cada vez menos e consequentemente os custos associados aumentam. Geram lixiviados, o que pode provocar a contaminação da água superficial e do lençol freático e emitem gases de efeito de estufa ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ), devido à degradação da matéria orgânica [2].

### ***2.2.2 Quantidades de resíduos industriais gerados em Portugal***

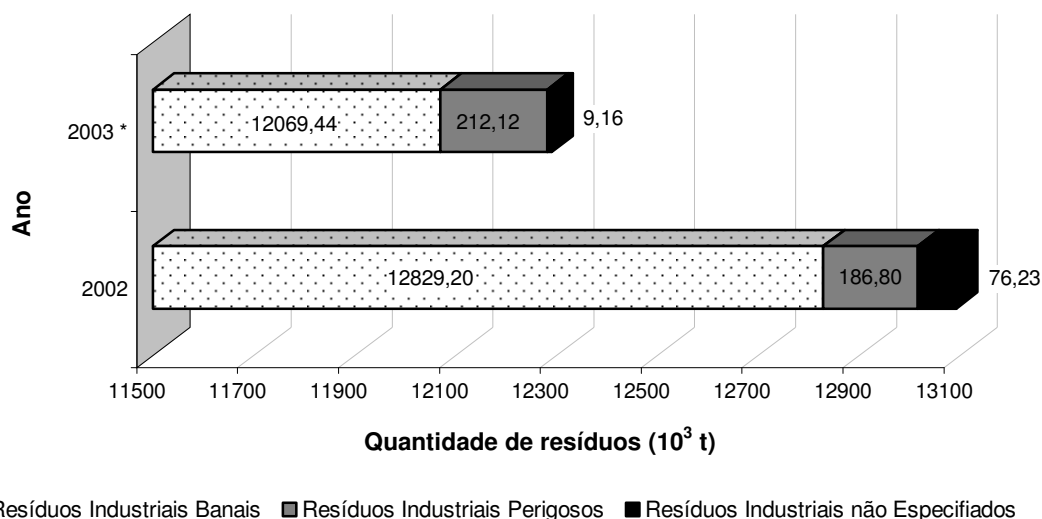
De acordo com o Decreto-Lei nº178/2006, de 5 de Setembro, resíduos industriais são os gerados em processos produtivos industriais, bem como os que resultam das actividades de produção e distribuição de electricidade, gás e água [5].

A participação das indústrias nas políticas de resíduos é já uma realidade em alguns países, quer por consciencialização dos empresários, quer por força da pressão da opinião pública cada vez mais atenta a estas questões ambientais, quer por imperativos legais [9]. A gestão de resíduos é tarefa fundamental da actividade industrial.

Na figura 6 apresenta-se, de acordo com dados fornecidos pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA), a evolução das quantidades de resíduos industriais produzidas no período 2002-2003.

Em 2003, foram gerados cerca de 12 milhões de toneladas de resíduos industriais (RI), sendo considerados perigosos apenas 1,7% desses resíduos.

Apesar de se ter verificado uma diminuição de 6,1% da quantidade total de RI gerados relativamente a 2002, houve no entanto um incremento de 13,6% dos resíduos industriais perigosos (RIP). A distribuição por actividade económica pode ser analisada através da tabela 8.



\* Continente e Região Autónoma dos Açores

**Figura 6- Quantidade de resíduos industriais gerados em Portugal** (Fonte: APA, dados de 2002 e 2003)

**Tabela 8- Produção de RI banais, perigosos e não especificados por actividade económica – 2003**

	RIB (t)	RIP (t)	Resíduos não Especificados (t)	Total (t)
<b>Indústria Extractiva</b>	3.951.994	2.680	109	3.954.783
<b>Indústria Transformadora</b>	7.660.118	186.520	9.053	7.855.691
<b>Produção e distribuição de electricidade, gás e água</b>	456.051	22.920	0	478.971
<b>Alojamento e restauração</b>	1.277	2	0	1.279
<b>Total RI</b>	12.069.440	212.122	9.162	12.290.724

Fonte: APA, dados relativos ao Continente e Região Autónoma dos Açores

Note-se que a indústria transformadora é a maior produtora de resíduos, tendo em 2003 gerado cerca de 64% dos RI totais produzidos. O destino final dos RI produzidos nesse ano está indicado na tabela 9.

Tabela 9- Destino final dos RI por actividade económica – 2003 (t)

	Eliminação	Valorização	Outras <sup>1</sup>	Total
<b>Indústria Extractiva</b>	829.159	935.277	2.190.347	3.954.783
<b>Indústria Transformadora</b>	1.988.481	3.575.322	2.291.888	7.855.691
<b>Produção e distribuição de electricidade, gás e água</b>	299.889	160.665	18.417	478.971
<b>Alojamento e restauração</b>	682	27	571	1.280
<b>Total RI</b>	<b>3.118.211</b>	<b>4.671.291</b>	<b>4.501.223</b>	<b>12.290.725</b>

<sup>1</sup> Engloba as operações que não sejam aterro, reciclagem e incineração (com e sem recuperação de energia) e os resíduos que dentro das operações de valorização ou eliminação não foi possível discriminar qual é o destino exacto.

Fonte: APA, dados relativos ao Continente e Região Autónoma dos Açores

Do total de resíduos gerados em 2003, 23% foram eliminados e 38% valorizados.

Sempre que não seja possível a reciclagem dos resíduos ao processo, ou a sua valorização dentro do próprio sector face à função do produto, estes devem ser considerados como uma possível fonte de energia. A eliminação é a solução menos desejável.

### 2.2.3 Resíduos da Indústria Têxtil

Segundo a Euratex (European Apparel and Textile Organisation), a Indústria Têxtil e do Vestuário Europeia, a 8ª maior indústria europeia, com cerca de 2,2 milhões de empregados, mais de 100 mil empresas e com um *turnover* de 198 biliões de euros, está a enfrentar novos desafios. Para além dos chamados “tradicionais” desafios socio-económicos, a indústria enfrenta também outros novos, nomeadamente relacionados com a saúde e o ambiente [10].

Um dos principais problemas ambientais da Indústria Têxtil é a produção de quantidades significativas de resíduos a partir das suas várias fases

processuais, que requerem uma gestão e tratamento adequado, a fim de minorar os impactes que possam induzir no ambiente e na saúde pública.

A cadeia produtiva inicia-se com a fiação, passa pelas fases intermédias de tecelagem ou tricotagem e acabamentos (tinturaria, estamparia e ultimação – gama de operações que conferem conforto, durabilidade e propriedades específicas ao produto), surgindo como último elo da cadeia (mais próximo do consumidor), a confecção. Compreende o conjunto de processos de transformação que permitem a partir da fibra (matéria-prima de base), obter um produto acabado [6]. Ao longo de toda a cadeia são gerados resíduos sob a forma de poeiras têxteis e resíduos têxteis sólidos. Normalmente os resíduos sólidos podem ser reciclados como materiais têxteis na Indústria Têxtil ou num outro sítio, mas as poeiras não podem ser reutilizadas e são presentemente depositadas em aterro sanitário [11]. No entanto, a deposição em aterro está a tornar-se mais cara e restrita, sendo esta uma das razões porque estão a ser exploradas formas alternativas, quer para recuperar o material quer o conteúdo energético destes resíduos [11].

De acordo com dados da APA, em 2003:

- Foram produzidas pelo sector têxtil do Continente e Região Autónoma dos Açores 831.594,58 toneladas de resíduos, dos quais 69% foram eliminados, 19% valorizados e os restantes resíduos com destino final não especificado;
- Dos tipos de resíduos produzidos, destaca-se com um peso significativo na quantidade final obtida, a classe LER 04<sup>1</sup>, que representa 93% do total de resíduos produzidos;
- Das operações de valorização destacam-se:
  - As operações de recuperação ou regeneração de solventes – cerca de 95 mil toneladas;

---

<sup>1</sup> A codificação das classes LER é a constante da Portaria nº 209/2004, de 3 de Março



- As operações de reciclagem ou recuperação de compostos orgânicos que não são utilizados como solventes (incluindo as operações de compostagem e outras transformações biológicas) – cerca de 18 mil toneladas;
- Acumulação de resíduos destinados a uma das operações enumeradas de R1 a R12 na Lista Europeia de Resíduos (com exclusão do armazenamento temporário, antes da recolha, no local onde esta é efectuada) – cerca de 15 mil toneladas.

O conjunto destas três operações representa 128 mil toneladas, isto é 81% do total de resíduos valorizados;

- Das operações de eliminação destacam-se:
  - Tratamento biológico não especificado em qualquer outra parte do anexo da Portaria nº 209/2004, de 3 de Março, que produz compostos ou misturas finais que são rejeitados por meio de qualquer das operações enumeradas de D1 a D12 da já citada Portaria – cerca de 282 mil toneladas;
  - Deposição sobre o solo ou no seu interior, nomeadamente deposição em aterro – cerca de 260 mil toneladas.

O conjunto destas duas operações representa 542 mil toneladas, isto é 95% do total de resíduos eliminados.

## 2.3 ENERGIA A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS

A energia é de importância vital nas economias de hoje. É um dos componentes fundamentais, responsável pelo desenvolvimento da sociedade moderna e como tal tem o seu desempenho e responsabilidade em termos ambientais. Proporciona conforto pessoal e mobilidade e é essencial para a produção da maior parte da riqueza industrial e comercial. No entanto, a sua produção e consumo submetem o ambiente a pressões consideráveis, contribuindo inclusive para alterações climáticas, destruindo os ecossistemas, degradando o património edificado e causando efeitos nocivos para a saúde humana [12].

No balanço mundial em termos de energia primária, o fornecimento energético assenta fundamentalmente no uso de combustíveis fósseis, em especial do petróleo, o que pressupõe dois problemas graves que se deve ter consciência.

1. *De ordem ambiental*: Riscos de alterações climáticas associados às elevadas emissões de gases poluentes e principalmente com efeito de estufa, originadas pela queima deste tipo de combustíveis. Para obter energia através destas fontes, são produzidas grandes quantidades de vapor de água e de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), gás que é um dos principais responsáveis pelo efeito estufa do planeta.
2. *De ordem económica*: Escassez dos combustíveis fósseis. Estes recursos são finitos, ou seja, esgotáveis. Têm um tempo de formação de milhões de anos, cuja capacidade natural de reposição não consegue acompanhar o seu rápido consumo. As reservas limitadas de combustíveis fósseis começam a esgotar, receando-se que a curto prazo, deixe de satisfazer o crescimento de consumo de energia que se tem verificado.

Nos últimos anos, a problemática energética tem vindo a assumir uma importância crescente na política europeia. Não só devido a estes dois problemas referidos, mas também em virtude da enorme dependência dos países da União Europeia em combustíveis fósseis, de países terceiros e da segurança do seu abastecimento energético.

Por todos estes motivos, a gestão dos recursos de energia é hoje um dos principais desafios da sociedade moderna. É primordial a procura de substitutos de combustíveis fósseis, de fontes alternativas de energia.

O caminho a seguir é a utilização das energias renováveis. Este é considerado um elemento-chave na política energética, reduzindo a dependência de combustíveis a partir de países terceiros, reduzindo as emissões de CO<sub>2</sub> a partir de fontes de energia e permitindo ter custos de energia dissociados dos preços do petróleo, assegurando assim o fornecimento energético à escala mundial.

### **2.3.1 Situação energética a nível Nacional**

Portugal é um país com uma elevada dependência energética do exterior, principalmente no que diz respeito aos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), tornando-se muito vulnerável às situações de crise nos mercados internacionais [12]. Esta dependência, segundo o Observatório de Energia, conduz a:

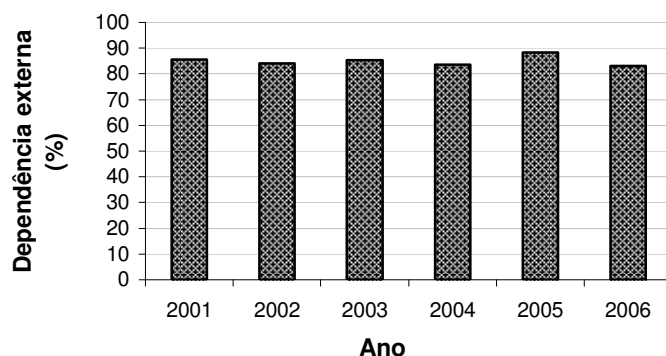
- Forte pressão sobre a balança de pagamentos;
- Forte dependência económica do exterior;
- Riscos de dependência política e enfraquecimento dos laços de soberania;
- Ligação dependente do aparecimento de ciclos na economia e nas empresas portuguesas às flutuações da oferta e dos preços energéticos nos mercados internacionais.

A diminuição desta dependência passa pela valorização dos seus recursos.

Desde a década de 90, Portugal tem importado mais de 80% da energia primária consumida. Num país como este, que não dispõe de recursos energéticos fósseis, mas rico em fontes de energia renováveis, o aproveitamento dessas deverá ser uma das prioridades nacionais. Estas energias assumem um papel extremamente importante no panorama nacional, representando a totalidade da produção de energia primária interna.

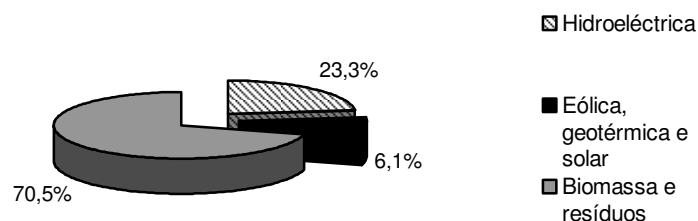
Segundo dados da Eurostat [13] e DGEG, em 2006:

- Portugal foi o 6º país da EU27 com mais dependência externa em energia. A sua dependência representava 83% do total de energia primária consumida, menos 6,0% que em 2005, mas muito acima da média EU27, que foi de 54%. A evolução da dependência externa no período de 2001 a 2006 é a representada na figura 7.



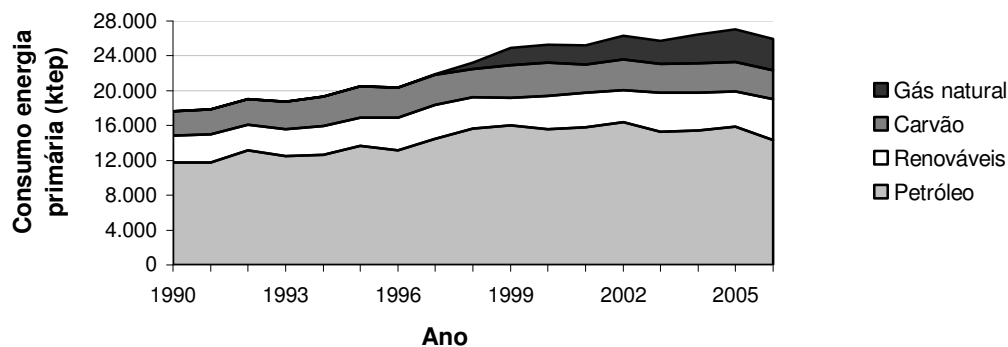
**Figura 7- Dependência externa em energia** (Fonte: Eurostat, *Energy \_Early statistics 2006*)

- A produção de energia primária de origem nacional foi de 4.228 ktep, mais 22% do que em 2005. Portugal foi o país da EU27 onde se registou o maior aumento na produção de energia primária. Esta energia foi produzida unicamente através das energias renováveis e em particular através de biomassa e resíduos (figura 8). Representou 16% no consumo de energia primária contra 13% em 2005.



**Figura 8- Contribuição das fontes de energia renováveis para a produção de energia primária** (Fonte: DGEG, *Balanços Energéticos \_2006*)

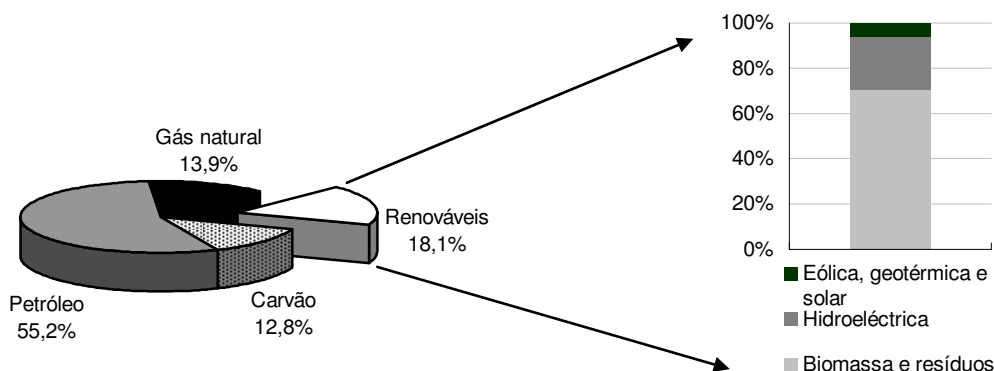
- O consumo de energia primária foi de 25.906 ktep, menos 4,2% que em 2005. A figura 9 mostra a evolução do consumo de energia primária, no período 1990-2006 e evidencia a dependência energética nacional de combustíveis fósseis.



**Figura 9- Consumo energia primária** (Fonte: DGEG, Estatísticas 1990 a 2006)

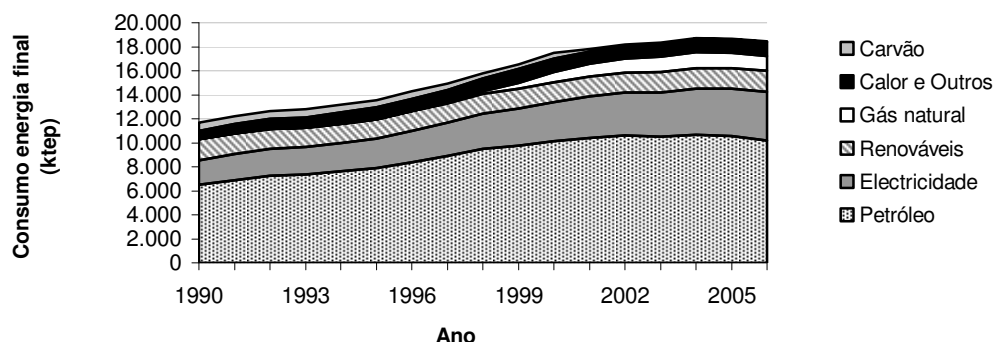
A evolução dos consumos entre 1990 e 2006 demonstra que não se conseguiu reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. O petróleo mantém um papel essencial na estrutura de abastecimento. Apesar de agora o seu peso ser menor continua, no entanto, a representar a maior percentagem do consumo total de energia primária. Prevê-se que ocorra uma redução progressiva do consumo de carvão, devido ao seu impacto nas emissões de CO<sub>2</sub> e regista-se o crescimento do contributo das energias renováveis e do gás natural, contribuindo para diversificar a oferta de energia e assim reduzir a dependência exterior em relação ao petróleo.

A distribuição do consumo por tipo de fonte de energia primária era em 2006 a que se representa na figura 10.



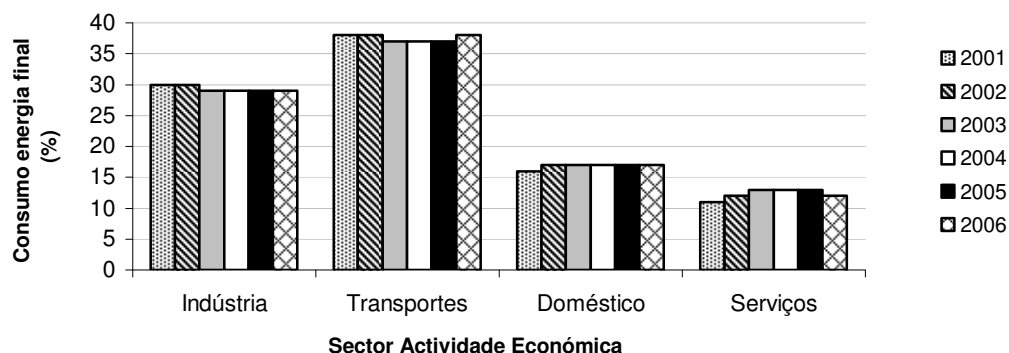
**Figura 10- Consumo energia primária por tipo de fonte de energia** (Fonte: DGEG, Balanços Energéticos \_2006)

- O consumo de energia final foi de 18.450 ktep, menos 1,0% face a 2005. Registrou-se em relação a 2005, uma diminuição do consumo de 3,7% de petróleo, de 2,5% de gás natural e um aumento de 3,8% em electricidade, de 0,40% em energias renováveis, de 5,1% em calor e 63% em carvão. A figura 11 mostra a evolução do consumo de energia final, no período 1990-2006.



**Figura 11- Consumo energia final** (Fonte: DGEG, Estatísticas 1990 a 2006)

- Os transportes e a indústria foram, como há já vários anos, os sectores de actividade económica com maior peso no consumo final de energia, representando o sector dos transportes 38%, seguido pelo sector da indústria com 30% (figura 12).



**Figura 12- Consumo energia final por sector de actividade económica** (Fonte: DGEG, Estatísticas 1990 a 2006)

- O petróleo e a electricidade são as formas de energia final mais consumidas no balanço de todas as actividades económicas.

- O consumo médio de energia final per capita foi de 1,7 tep/habitante.

### ***2.3.2 Resíduos sólidos, como fonte de energia***

Até bem recentemente, a maioria dos resíduos sólidos eram depositados em aterros, pois era a forma mais prática e simples de lidar com eles. Factores como a reduzida vida útil dos aterros e o conhecimento, melhor dizendo, uma maior consciencialização, ao longo dos últimos anos, dos efeitos negativos que a deposição de resíduos em aterros provoca sob o ambiente e a saúde pública, fazem com que a deposição de resíduos nestas infra-estruturas seja cada vez mais limitada e dispendiosa, deixando de ser a solução mais desejável.

Actualmente, existe um crescente interesse na utilização de resíduos como fonte de energia. Para além da motivação ambiental de reduzir a deposição de resíduos, evitando a formação de lixiviados e a redução de emissões de gases com efeito de estufa, existe adicionalmente uma outra, a preservação dos combustíveis fósseis, contribuindo para uma maior vida útil das reservas disponíveis [14,15,16,17]. Com o incremento na procura energética que se tem vindo a acentuar e a dificuldade de produção de energia, devida à escassez em combustíveis fósseis, exige-se a identificação de possíveis fontes de energia favorecendo-se para tal, a estratégia de reciclagem dos materiais e o seu aproveitamento térmico [18].

Os resíduos contêm quantidades significativas de recursos valiosos que foram usados para produzir produtos. Esses produtos, terminada a sua vida útil, tornam-se em resíduos, mas continuam a conter a mesma matéria e energia que foi utilizada para a sua produção, pelo que a sua deposição em aterro representa o desperdício de uma fonte energética. Depositar materiais com potencial energético, será desperdiçar combustíveis fósseis que poderiam ser poupados se fossem substituídos pelos resíduos. Os resíduos constituem um recurso renovável, uma vez que se geram continuamente com a actividade humana/industrial, que pode substituir matérias-primas e energias de carácter

não renovável. A energia neles contida pode ser utilizada para produção de calor e/ou electricidade [19,20]. A recuperação de energia/valorização energética de resíduos, que não podem ser economicamente reciclados, é parte fundamental da gestão de resíduos assim como de uma política energética sustentável [20].

Existem vários métodos disponíveis para a recuperação de energia a partir de resíduos, incluindo a construção de instalações especialmente desenhadas para esse fim, novas centrais e unidades energéticas com base em tecnologias avançadas (gasificação, pirólise) e a conversão dos fornos industriais, instalações de cogeração e de centrais termoelétricas já existentes, para queimar os resíduos ou combustíveis derivados de resíduos [1]. Através da pirólise de misturas de resíduos e encaminhamento dos gases produzidos para uma turbina de gás, consegue-se produzir energia com uma eficiência superior a 30% [21]. A destruição de resíduos com um poder calorífico significativo, em processos industriais, substituindo parte da quantidade de combustíveis fósseis que é alimentada por resíduos, designada por co-combustão, pode ser considerada como um processo de valorização energética. Estudos realizados com resíduos da Indústria Têxtil (fibras naturais, fibras sintéticas e fibras celulósicas), especialmente o resíduo designado de algodão, num incinerador de forno de leito fluidizado circulante de pequena escala, mostraram que apesar da composição química destes resíduos poder variar, estes têm um elevado potencial energético, o que os torna adequados para a co-combustão com o carvão, contudo a eficiência diminui ligeiramente com o aumento da fracção de resíduos [11]. Os resíduos têxteis apesar de terem um alto teor energético, quando queimados sozinhos num forno de leito fixo, apresentam uma eficiência de combustão muito baixa, devido essencialmente a uma propagação irregular da ignição. Para se conseguir uma combustão mais controlável e eficiente, os resíduos têxteis podem ser queimados em conjunto com outros materiais de alto poder calorífico. Ryu et al [4,20] efectuaram vários testes de co-combustão com misturas de várias composições, em que verificaram que a co-combustão destes resíduos pode ser melhorada quando utilizam em conjunto um material com velocidades de ignição semelhantes.



Outros resíduos, com alto teor em matéria orgânica, têm sido muito utilizados para produção de energia. As lamas provenientes de esgotos são um exemplo. Estas lamas podem ser convertidas num combustível derivado de resíduos (CDR) que pode ser utilizado para vários fins entre os quais a produção de energia, através de co-combustão. Exemplo deste tipo de combustível é o Biogran, que tem sido objecto de alguns estudos [17], o qual apresenta um grande interesse do ponto de vista energético, devido ao seu poder calorífico que varia desde 10 até 15 MJ/kg.

No capítulo seguinte será feita uma abordagem, a algumas das tecnologias disponíveis para valorização energética de resíduos sólidos.

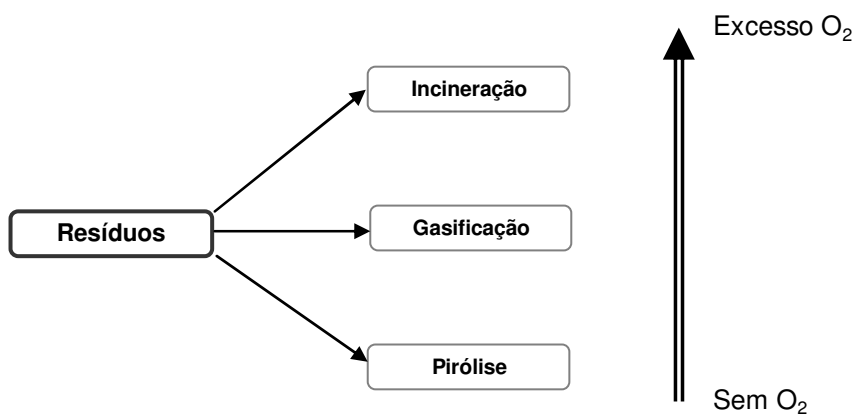
### **3. TECNOLOGIAS DISPONÍVEIS PARA VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS**

Neste capítulo pretende-se fazer uma pequena abordagem às tecnologias disponíveis para a valorização energética de resíduos sólidos, nomeadamente dos de matriz polimérica.

Alguns materiais poliméricos não são biodegradáveis o que cria problemas com a sua deposição. Os polímeros sintéticos podem ser quase tão resistentes como o vidro [22]. Estes demorarão centenas de anos a degradarem-se, contribuindo para o aumento da produção de resíduos e para o incremento da poluição. A resolução deste problema passa pela sua valorização energética [23,24], a partir de processos de conversão térmica, que se baseiam na degradação das moléculas orgânicas por acção de calor, com o objectivo de recuperar energia a partir de resíduos. Este tipo de degradação pode acontecer na ausência de ar, mas o processo é bastante acelerado na presença de oxigénio. Os processos de conversão térmica podem ser divididos em três diferentes categorias: incineração (combustão), gasificação e pirólise [19], com cada um deles a ser dependente da concentração de oxigénio (figura 13). Na prática estes realizam-se na [2,9,19,25]:

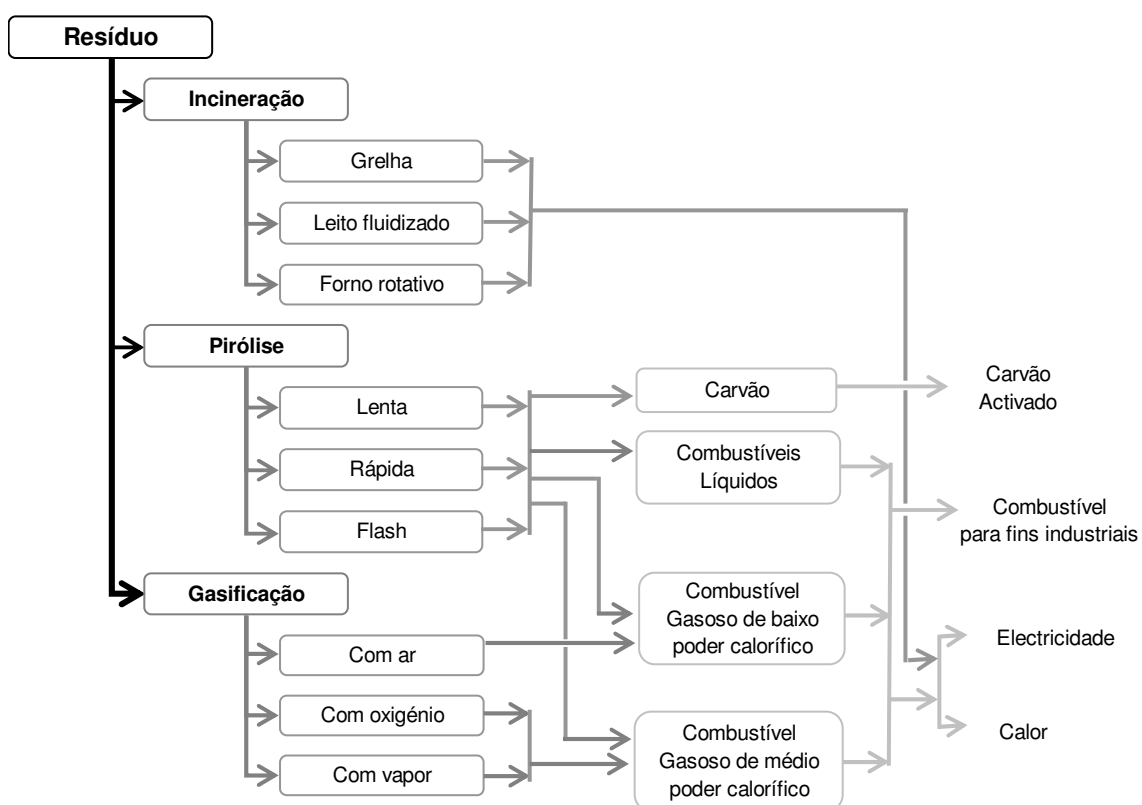
- Presença de quantidades substanciais de  $O_2$  – Incineração;
- Presença de pequenas quantidades de  $O_2$  – Gasificação;
- Ausência ou “quase” de  $O_2$  – Pirólise.

Estes processos têm sido objecto de bastantes estudos ao longo destes últimos anos [3,4,20,22,25,26,27,28,29]. A incineração é, actualmente, a opção mais generalizada e desenvolvida à escala industrial. Contudo, a gasificação e a pirólise oferecem um potencial de maiores eficiências na produção de energia e usos flexíveis dos seus produtos combustíveis [29], mas representam apenas cerca de 5,0% a 10% do mercado de tecnologias de tratamento térmico [2].



**Figura 13- Processos de conversão térmica**

A figura 14 mostra algumas das tecnologias disponíveis, para a valorização energética de resíduos sólidos.



**Figura 14- Tecnologias para valorização energética de resíduos e aplicações finais energéticas** (Fonte: INETI)

Segundo Lucas [30], polímero, é uma molécula grande de alto peso molecular, formada por repetições de estruturas pequenas. *poli* significa muitos e *mero* significa partes. Polímeros, quer sejam naturais ou sintéticos, quando submetidos a um processo térmico podem apresentar mudanças estruturais, caracterizadas por ruptura de ligações químicas nas cadeias principais e laterais. Essas modificações são evidenciadas pela diminuição na massa molar com evolução de produtos voláteis [30]. As longas cadeias poliméricas decompõem-se por acção da temperatura, obtendo-se compostos de cadeia mais curta, que poderão ser utilizados para a produção de energia. Basta garantir, durante um tempo mínimo, que determinadas temperaturas são atingidas, para se poder considerar que praticamente todas as moléculas orgânicas iniciais são decompostas. A estrutura química do polímero tem um efeito considerável no rendimento e nas propriedades dos produtos [24].

### **3.1 INCINERAÇÃO**

Do ponto de vista linguístico e etimológico a palavra incineração significa “reduzir algo a cinzas” [2]. O termo incineração, não é mais que a designação dada à combustão de resíduos, reacção química que é baseada numa oxidação rápida da matéria combustível com libertação de calor.

O primeiro grande incinerador foi construído em Nottingham (Inglaterra), em 1874, para tratar RSU, ao qual se seguiu um outro nos EUA, inaugurado em 1885 (Pensilvânia). Hoje em dia, estão espalhados por todo o mundo [9]. Em Portugal existem, actualmente, quatro incineradores de RSU, o da Lipor, o da Valorsul e dois da Valor Ambiente, que entraram em funcionamento no início desta década.

No passado as instalações para incineração eram projectadas com o único objectivo de processar os resíduos, mas as actuais são, de um modo geral, projectadas para recuperar a energia de resíduos. A incineração com recuperação de energia consiste na queima controlada de resíduos

recuperando o seu alto conteúdo calorífico, com vista à produção de calor e/ou electricidade.

A combustão pode ser efectuada apenas com a quantidade de oxigénio (ar) necessária ao processo e designa-se por combustão estequiométrica, ou na presença de quantidades superiores de oxigénio e denomina-se combustão com excesso de ar [2,9]. No processo de incineração, a quantidade de oxigénio fornecida é superior à requerida estequiometricamente para permitir uma oxidação completa, resultando no final:

- Sólidos residuais

A fracção sólida que fica após o processo, é constituída por [9,23,31]:

- Escórias (cinzas de fundo), as quais podem conter quantidades consideráveis de materiais não combustíveis e matéria orgânica por queimar rica em metais;
- Cinzas volantes, finas partículas sólidas que são transportadas pelos gases da combustão sendo posteriormente removidas [32]. A sua produção, no caso de RSU, oscila entre 1,0% e 3,5% da quantidade de material que se incinerou [2]. Elevadas velocidades de circulação de gases provocam um importante arraste de partículas.
- Resíduo sólido constituído pelas lamas resultantes da remoção de  $\text{SO}_2$  e dos gases ácidos do efluente gasoso.

A caracterização química destes resíduos revelou, em alguns casos, a presença de concentrações elevadas de alguns metais pesados tóxicos, sais solúveis e outros compostos perigosos, o que impossibilita a sua utilização directa sem que estes sejam retirados [2,33,34]. Só após uma inertização ou estabilização adequada é que estes resíduos poderão ser depositados em aterros ou então valorizados como material base para construção [23,34]. Têm sido realizados alguns estudos sobre valorização destes sólidos [18,31,32,35].

- **Produtos gasosos**

Os gases resultantes são constituídos principalmente por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  que não reagiu,  $\text{N}_2$  resultante do ar fornecido para a combustão e outros compostos gasosos em menor proporção procedentes dos diferentes elementos que constituíam o resíduo (dependendo por isso da composição dos resíduos tratados), mas cuja emissão para a atmosfera tem de ser controlada devido aos impactes negativos que têm sob o ambiente e saúde pública. Desses compostos salientam-se [36]:

- Óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ), em especial o monóxido de azoto ( $\text{NO}$ ) e o dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ), os quais se formam através da reacção do azoto com o oxigénio do ar fornecido ao processo;
- Dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), que é formado pela combustão de compostos que contêm enxofre;
- Monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), que se forma quando não há oxigénio suficiente;
- Gases ácidos. A combustão de substâncias que contenham halogéneos, nomeadamente flúor e cloro dá origem à formação de fluoreto de hidrogénio ( $\text{HF}$ ) e de cloreto de hidrogénio ( $\text{HCl}$ ), respectivamente;
- Dioxinas e furanos. Podem já estar presentes nos resíduos e se o processo decorrer a temperaturas inferiores a  $800^\circ\text{C}$ , não os destroem. A combustão de resíduos é considerada a maior fonte de dioxinas [37]. Estas podem ser especialmente formadas aquando da utilização deste método a polímeros que contêm cloro [38];
- Metais pesados. Após a combustão, os metais podem ser emitidos na forma de partículas ou vaporizados na sua forma gasosa. Nesta última forma, um dos mais problemáticos é o mercúrio, que vaporiza a cerca de  $340^\circ\text{C}$ .

Os gases da combustão são reencaminhados para os sistemas de conversão energética podendo ser aproveitados numa caldeira de recuperação de calor para produção de vapor, água quente ou fluidos térmicos [2]. É nesta etapa que é feita a valorização energética dos resíduos. Os gases são tratados, ou seja, limpos, passando para isso

por uma série de operações de tratamento para remover as partículas sólidas (cinzas volantes) e os compostos gasosos indesejáveis, e só depois são emitidos para a atmosfera.

Este processo térmico tem como vantagens [2,9,16]:

- Redução do volume dos materiais de 90% (passando o peso a cerca de 30% do inicial);
- Redução do conteúdo de contaminantes;
- Processo extremamente rápido, em que a redução do resíduo é imediata, não necessitando de longos períodos de tempo;
- Custos de transporte não excessivos, uma vez que o resíduo pode ser destruído num local próximo de onde é gerado, sem necessidade de ser transportado para longe;
- Menores custos de tratamento;
- Maior volume de gás;
- Redução de odores e lixiviados;
- Melhor controlo das emissões gasosas de forma a minimizar o seu impacto;
- Recuperação de energia, dado que parte da energia contida nos resíduos pode ser recuperada para gerar electricidade e/ou calor;
- Quando utilizado, também, para recuperação de energia, os custos do processo podem ser reduzidos;
- Economicamente rentável.

Porém, como desvantagens tem [2,9]:

- Investimento inicial elevado;
- Necessidade de operadores especializados;
- Elevados custos de operação e manutenção;
- Custo do controlo das emissões gasosas;
- Produção de resíduos sólidos resultantes da depuração dos gases resultantes;
- Dificuldade de localização;

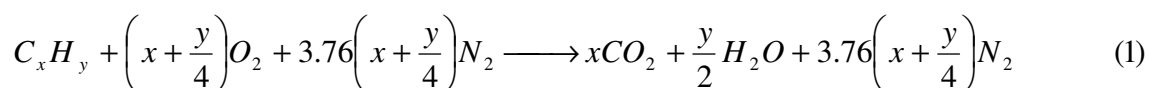
- Nem todos os materiais são incinerados (exemplo: resíduos altamente aquosos).

A superfície específica do material, assim como o seu tamanho, têm um papel preponderante na cinética e consequentemente no rendimento do processo [2].

### 3.1.1 Processo

O processo de incineração de resíduos decorre em duas etapas. Na primeira ocorre a secagem, a desvolatilização (pirólise) e uma combustão parcial (gasificação), originando escórias e efluentes gasosos, com libertação de calor. Na segunda, dá-se a oxidação do remanescente não queimado na primeira etapa, assim como dos gases que provêm dessa zona, com libertação de cinzas volantes [2,9]. A completa combustão requer uma temperatura suficientemente elevada, superior a 850°C, idealmente  $1200 \pm 100^\circ\text{C}$ , e um tempo de residência dos gases de aproximadamente 2s, com alguma turbulência promovida pelo ar de modo a manter uma boa mistura [9]. A quantidade de ar deverá ser tal, que assegure o excesso de oxigénio (superior a 6,0%). Com estas condições a formação de dioxinas é minimizada.

Uma reacção de oxidação de resíduos, generalizada, é mostrada na equação 1, usando a estequiometria que assume combustão completa [9].



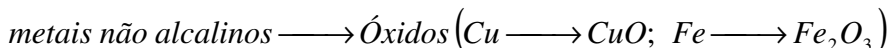
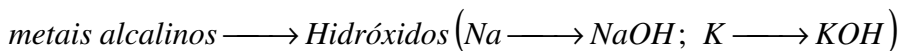
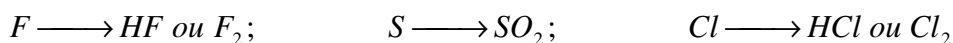
(ar = 0,21 O<sub>2</sub> + 0,79 N<sub>2</sub>)

(ar = O<sub>2</sub> + 3,76 N<sub>2</sub>)

Em condições ideais os produtos resultantes da incineração incluem o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O, em forma de vapor) e azoto (N<sub>2</sub>). No entanto, os



resíduos sólidos não são constituídos apenas por carbono e hidrogénio, podendo existir outros elementos menores, que se transformam em:



A combustão completa, infelizmente nem sempre acontece. Na prática podem-se formar produtos parcialmente oxidados, como o monóxido de carbono (CO), em vez do dióxido de carbono.

### **3.1.2 Incineradores**

O sistema de incineração típico para resíduos sólidos é constituído geralmente por [2,9]:

- Incinerador;
- Sistema de exaustão de gases (ventiladores [9,17]);
- Sistema de recolha de resíduos;
- Sistema de controlo de poluição do ar – sistema de limpeza de gases (ciclones [17,37], filtros, precipitadores electrostáticos [32]);
- Sistema de recolha do calor produzido (caldeira: o calor libertado pela combustão dos resíduos, utiliza-se para gerar vapor sobreaquecido à temperatura máxima possível);
- Equipamento auxiliar, que pode incluir:
  - Trituradores;
  - Separadores mecânicos e magnéticos.

O incinerador é um equipamento composto, por uma ou duas câmaras de combustão. No caso de duas câmaras de combustão, uma primária, também designada de forno, onde os resíduos vaporizam e gasificam a temperaturas variando entre os 800 e 1000°C e uma segunda câmara, de pós-combustão,

operando a temperaturas na ordem dos 1200 a 1400°C, para que se complete a combustão.

Existem vários tipos de fornos de incineração. Os mais usados para a incineração de resíduos sólidos, são o forno rotativo, forno de leito fluidizado e forno de grelha [2,9]. Para os resíduos industriais destaca-se o incinerador de forno rotativo.

Independentemente do forno, os resíduos serão queimados em presença de quantidades substanciais de oxigénio (ar), de forma a se obter a máxima conversão em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

### **3.1.2.1 Incineradores de forno rotativo**

Estes incineradores são mais utilizados para resíduos industriais. Um incinerador deste tipo, consiste num forno cilíndrico rotativo de paredes refractárias, colocado na horizontal sobre um chassis com uma ligeira inclinação, seguido de uma câmara de pós-combustão.

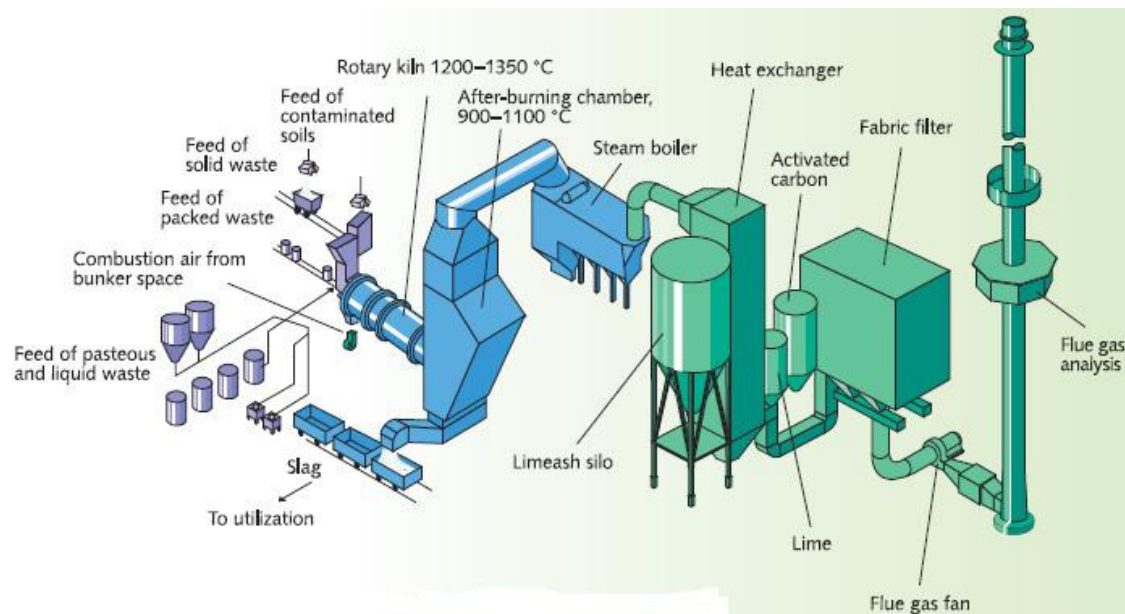
A inclinação do forno facilita o transporte dos resíduos, enquanto que o movimento rotativo assegura o seu movimento para a saída e uma melhor mistura, facilitando a combustão. Um aumento da inclinação pressupõe um transporte mais rápido dos resíduos e consequentemente uma diminuição do seu tempo de residência. O ar primário de combustão pode ser introduzido no forno e circular no mesmo ou em sentido contrário ao dos resíduos, onde estes são convertidos em gases, através de uma série de reacções de volatilização, destilação destrutiva e combustão parcial a uma temperatura que varia desde os 800 a 1000°C. Dada a combustão ser apenas parcial, estes incineradores possuem, geralmente, uma segunda câmara de combustão, designada de pós-combustão, com temperaturas da ordem dos 1200 a 1400°C, para que se completem as reacções de combustão da fase gasosa e ocorra também uma elevação da temperatura dos gases. Tanto o forno como a câmara de pós-

combustão estão normalmente equipados com queimadores auxiliares, de forma a se obter e manter as temperaturas desejadas e legisladas (Portaria nº 125/97 de 12 de Fevereiro). A alimentação é feita, usualmente, através de uma grelha de vaivém, colocada na extremidade do forno, a qual para além de espalhar os resíduos, serve também para secar e iniciar a ignição [2,9].

Estes incineradores têm como principais características:

- Permitir variar a inclinação e velocidade e consequentemente o tempo de residência dos sólidos;
- Tratar qualquer tipo de resíduo;
- Arraste de partículas reduzido;
- Poder trabalhar com qualquer quantidade de ar. Em geral, adiciona-se no forno o ar estequiométrico e o excesso na câmara de pós-combustão.

Um sistema de incineração com recuperação de energia, que utiliza este tipo de fornos é, por exemplo, o da instalação AVG Hamburg, situada no norte da Alemanha, reconstruída em 1997, com dois fornos rotativos e com uma capacidade de 2 x 6,3Mg/h. Os resíduos são queimados durante 1 a 2h, a altas temperaturas que variam desde os 950 a 1380°C, com um tempo de residência dos gases superior a 4s nas câmaras de pós-combustão, a uma temperatura mínima de 1200°C. Os gases são depois encaminhados para caldeiras para produção de vapor. Outro exemplo é a unidade industrial do grupo Ekokem, situada em Riihimäki, Finlândia, que conta com três linhas de incineração. Duas delas, com fornos rotativos a operarem a temperaturas entre os 1200-1350°C e câmaras de pós-combustão com temperaturas entre os 900-1100°C (figura 15). A combustão completa dos resíduos é assegurada pela longa duração da incineração nestes fornos e câmaras de pós-combustão. A energia térmica produzida é recuperada e utilizada para electricidade e aquecimento. A terceira linha opera apenas a temperaturas entre os 500 e 950°C, temperaturas altas o suficiente para vaporizarem a matéria orgânica, mas ao mesmo tempo baixas para permitirem a recuperação de metais. Os gases resultantes desta linha são encaminhados para as linhas 1 e 2.



**Figura 15- Sistema de incineração- Linha 2 - Ekokem** (Fonte: Ekokem)

### 3.1.2.2 Incineradores de forno de leito fluidizado

A tecnologia de combustão em leito fluidizado tem sido muito utilizada para a combustão de resíduos e recuperação de energia a partir de combustíveis de baixo poder calorífico [17,39]. Esta tecnologia é baseada num forno cilíndrico vertical, contendo um leito composto por partículas sólidas inertes, como areia [22], alumina [2] ou sílica [17]. O ar necessário para a combustão é injectado no fundo do forno e bombeado com grande velocidade através do leito, promovendo a agitação e consequentemente a sua fluidização (partículas em suspensão em constante agitação), passando o leito a comportar-se como um líquido [2]. Existem diferentes projectos de fornos de leito fluidizado [11,22], que se diferenciam pelo movimento do leito: fornos de leito borbulhante ou circulante. Nos fornos de leito borbulhante, a velocidade do ar injectado é tal que apenas borbulha o leito e o mantém em suspensão, enquanto nos de leito circulante, devido a velocidades mais elevadas, as partículas do leito são dispersas em todo o seu volume e mantidas em constante circulação. Devido à grande turbulência, o que permite uma maior combustão a temperatura reduzida e às elevadas velocidades, algumas das partículas do leito são arrastadas para fora do leito, juntamente com os gases resultantes, até um

ciclone onde são recuperadas e recirculadas ao leito. Em qualquer dos casos, há a necessidade de resíduos de dimensões bastante pequenas e tamanho uniforme, aproximadamente 80 mm para os de leito circulante e 300 mm para os de leito borbulhante, devendo por isso ser triturados antes de serem alimentados ao forno [2]. Inicialmente, para que se obtenha a temperatura de operação, o leito é aquecido por queimadores auxiliares, os quais são desligados mal esta seja atingida e a operação passa a consistir em alimentar continuamente os resíduos e retirar os produtos resultantes. Os resíduos são introduzidos no seio do leito e ao contactarem com a temperatura deste iniciam a ignição e reagem com o ar circundante. A transferência de calor é rápida, pelo que os resíduos ao serem introduzidos no leito fluidizado sofrem uma rápida combustão. O tempo de retenção é longo, permitindo a permanência das partículas de resíduos no leito fluidizado, até que a sua completa combustão diminua as suas dimensões e fiquem leves, possibilitando o seu arrastamento pelo fluxo dos gases ascensionais. Estes gases são enviados para os sistemas de recuperação de energia e passam por um filtro de mangas ou precipitador electrostático, onde serão capturadas as cinzas volantes.

As principais vantagens destes incineradores são [2,39]:

- Permitir a utilização de combustíveis de baixo poder calorífico e com elevados teores de cinzas e altas concentrações de dióxido de enxofre, permitindo grande flexibilidade na alimentação;
- Possibilidade de neutralizar o enxofre com carbonatos, no próprio leito, minimizando assim as emissões de  $\text{SO}_2$ , onde o intervalo de temperaturas óptimo para a captura do enxofre é entre os 800 e 950°C;
- Possibilidade de usar misturas heterogéneas de combustíveis, independentemente do seu estado físico;
- Instalações mais compactas;
- Requer um menor excesso de ar (cerca de 10 a 50% a mais do que o necessário estequiometricamente), o que contribui para um maior rendimento da combustão;
- Transferir grandes quantidades de calor, devido à agitação e turbulência do leito;

- Combustão eficiente;
- Fácil controlo;
- Produção de menos poluição, redução das emissões de  $\text{NO}_x$ , uma vez que permite trabalhar a temperaturas mais moderadas e em quantidades de excesso de ar mais reduzidas;
- Ao trabalhar-se com temperaturas mais moderadas evita-se a fusão das cinzas e das escórias, reduzindo a erosão e a corrosão.

Como desvantagens, deve-se destacar a baixa eficiência térmica, a abrasão, corrosão e o perigo de formação de aglomerados, que podem colapsar o leito. A defluidização do leito é particularmente crítica na combustão de resíduos industriais. Estes resíduos contêm frequentemente altos níveis de elementos, que são conhecidos por causarem aglomeração. Yan et al [39] efectuaram dois casos de estudo para tentarem perceber a formação de aglomerados no leito e verificaram que este problema está directamente relacionado com o resíduo em si, ou seja, com a sua natureza. Os resíduos apresentavam altos teores de V, S, Na e Cl, elementos estes normalmente associados com a formação de compostos de baixo ponto de fusão. Também Baron et al [22], ao investigarem a combustão de polímeros num incinerador de leito fluidizado borbulhante, constataram a formação de aglomerados com a areia, indicando como factor de contribuição para tal, a rigidez dos polímeros.

Exemplo de uma instalação com um sistema que utiliza fornos de leito fluidizado, é a unidade Sleco, considerada a maior instalação do seu tipo na Europa, situada em Doel, Bélgica, com três linhas de incineração idênticas e capacidade para tratar 466 mil ton de resíduos por ano. O processo de incineração tem lugar a uma temperatura cerca dos  $850^{\circ}\text{C}$ . O ar primário é introduzido pela base do forno promovendo a agitação do leito de areia e consequentemente a sua fluidização. Os resíduos são então misturados com a areia e imediatamente queimados. A temperatura no incinerador é mantida constante graças ao poder calorífico dos resíduos e a combustão completa é assegurada pela introdução de ar secundário acima do leito de areia. O calor dos gases resultantes converte a água em vapor numa caldeira vertical, sendo

posteriormente conduzido a uma turbina, com capacidade nominal de 34 MW, para produzir electricidade. A energia que é produzida anualmente equivale ao consumo anual de electricidade de 70 mil famílias.

### **3.1.2.3 Incineradores de forno de grelha**

Este incinerador é um forno, cuja principal componente é uma ou mais grelhas colocadas a diferentes alturas. É aqui que têm lugar as primeiras reacções relacionadas com a incineração e onde é introduzido o ar de combustão.

Para se conseguir uma boa combustão, deve-se assegurar uma boa distribuição do ar no interior do forno. Para tal, injecta-se ar em diversos pontos do forno:

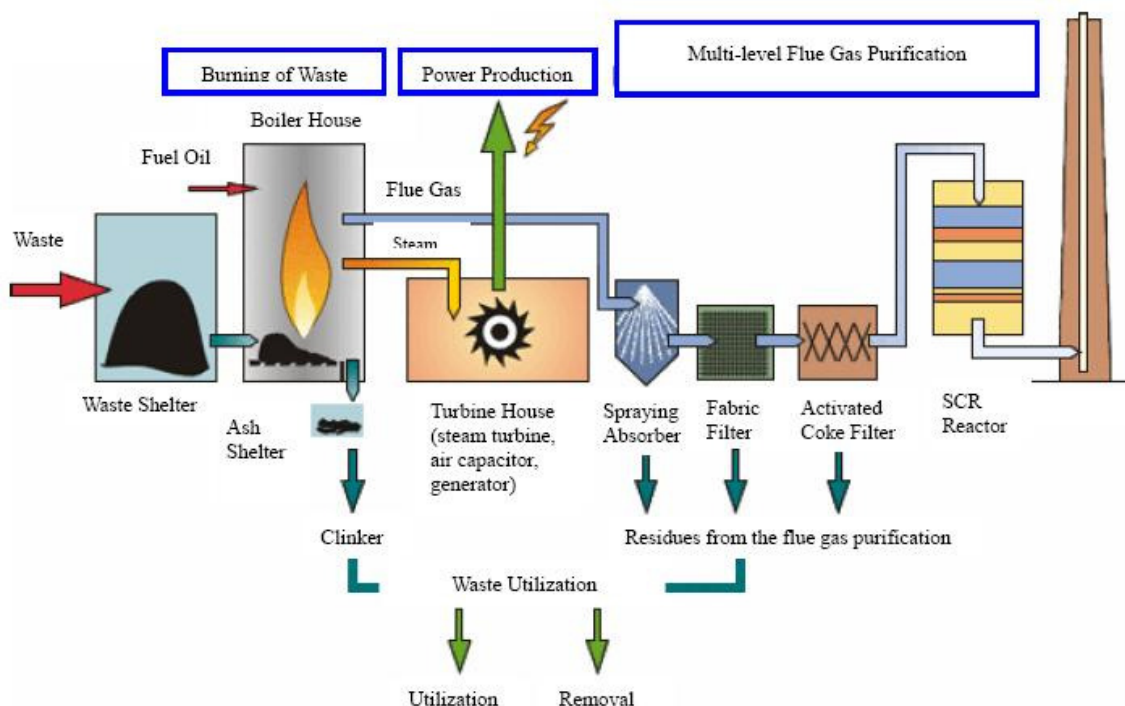
- Ar primário: injectado através da grelha, cuja função é actuar como ar de combustão e iniciar a combustão. A sua introdução, pela parte inferior da grelha evita que haja obstrução das ranhuras entre os seus constituintes;
- Ar secundário: injecta-se sobre o leito de resíduos de modo a fornecer o necessário para completar a combustão, ou seja, a oxidação da matéria orgânica propriamente dita.

Através do movimento e inclinação da grelha, consegue-se transportar os sólidos ao longo do forno, ao mesmo tempo que secam e efectuar o volteio dos resíduos, promovendo a sua mistura e homogeneização. O seu movimento facilita também, a penetração do ar de combustão através da camada de resíduos e assim acelera a combustão dos mesmos. Existem diferentes tipos de grelhas, que se diferenciam quanto ao tipo de movimento como os resíduos são transportados através das diferentes zonas da câmara de combustão [9]:

- Movimento oscilatório – vaivém;
- Movimento de balanço (rotação, vibração) – basculante;
- De passagem – impulsos horizontais.

Ao longo de toda a espessura do leito, de resíduos depositados sobre a grelha, vão ocorrendo as várias reacções.

Com algumas variantes existem instalações, com recuperação de energia, que utilizam incineradores de fornos de grelha na Alemanha (Lauta, 2004 (figura 16); Hannover, 2005; Leuna, 2005 e 2007; Salzbergen, 2004;...), Suíça (Lausanne, 2007), Noruega (Trondheim 2007), Republica Checa (Liberec, 1999), Holanda, Itália, Hungria, Áustria, ...



**Figura 16- Sistema de incineração- Instalação de Lauta, Alemanha** (Fonte: Lauta)

A instalação de Lauta, apresenta um típico processo de incineração em forno de grelhas, a operar a uma temperatura de pelo menos 850°C. É produzido vapor através do calor dos gases resultantes que são encaminhados para uma caldeira (2 linhas de processamento de 37,5 MW cada). O vapor é posteriormente transformado em electricidade (20 MW). Do total de electricidade produzida cerca de 4 MW é usada para manter o processo e a restante é fornecida à rede pública.



### **3.1.3 Co-incineração**

A queima de resíduos pode processar-se também por co-incineração. Destruição térmica de um resíduo em processos industriais de elevada temperatura, quando adicionado a um combustível convencional num forno ou caldeira industrial, funcionando assim também como combustível (combustível residual). Os resíduos substituem parte do combustível, para além de serem também tratados como matéria-prima.

A co-incineração é realizada principalmente em caldeiras industriais e em fornos de clínquer, cal, cerâmica e ladrilharia, de agregados leves e de fusão do vidro. Estes últimos não são adequados para resíduos sólidos, mas ainda que fossem, os resíduos seriam utilizados apenas como matéria-prima, enquanto nos restantes são usados também como combustível [2].

Esta prática está há muito generalizada na Europa, nomeadamente na Bélgica, França, Alemanha e Reino Unido, mas em Portugal ainda existe muita discussão em seu torno. Actualmente, a co-incineração em Portugal faz-se unicamente nos fornos de clínquer da cimenteira da Secil, em Outão.

Depois de pré-tratados por processos físicos, os resíduos são alimentados ao forno de produção de clínquer, sendo queimados, por combustão a temperaturas da ordem dos 1450°C. Os gases atingem temperaturas máximas de 2000°C no queimador principal do forno e permanecem a temperaturas acima dos 1200°C por períodos de 3s. Com estas condições pode-se assegurar a inibição de formação de dioxinas/furanos. Segundo Fink [40], têm sido utilizados com sucesso, resíduos poliméricos em cimenteiras. Na Áustria, em Wietersdorf, existe uma cimenteira que utiliza resíduos poliméricos e pneus usados como combustíveis substituindo o coque de petróleo. Constatou-se que o uso de resíduos poliméricos não resultou em emissões perigosas, tendo verificado também em comparação com o uso de coque, que as emissões de dióxido de enxofre foram reduzidas.

### 3.2 GASIFICAÇÃO

A gasificação é um processo de conversão térmica para produzir, a partir de combustíveis fósseis, biomassa e resíduos, um gás de síntese, composto essencialmente por monóxido de carbono e hidrogénio e pequenas quantidades de dióxido de carbono e metano [29], para além de outros hidrocarbonetos [28]. Gás este que será para posterior utilização na produção de electricidade ou vapor, deixando um resíduo sólido inerte. Este é um processo atractivo por diminuir a possibilidade de formação de dioxinas e furanos, devido às condições redutoras aplicadas no processo, o que previne também a formação de compostos tais como  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ .

Esta não é uma tecnologia nova. A sua utilização com fontes tradicionais de energia é um processo já muito antigo, com mais de cem anos. A gasificação foi uma tecnologia desenvolvida originalmente no século XIX. Os primeiros gasificadores foram construídos na Alemanha, por Bischof em 1839 e por Siemens em 1861. Desde aí foram surgindo vários, destinados essencialmente à obtenção de energia para actividades agrícolas, aquecimento doméstico e iluminação. No século XX surgem os gasificadores portáteis, os quais eram utilizados em barcos, camiões, automóveis e tractores. Mas, o verdadeiro impulso para o desenvolvimento desta tecnologia ocorreu durante a II Guerra Mundial, devido às restrições em adquirir combustíveis fósseis, o gás produzido por gasificação era então usado para a produção de substitutos da gasolina e do diesel. Finda a guerra, outras fontes de energia, como o petróleo, gás natural tornaram-se mais vantajosas e económicas caindo esta tecnologia em desuso [2,9].

Nas últimas décadas, as principais aplicações da gasificação têm sido na indústria petroquímica, para converter diversos hidrocarbonetos em gás de síntese para produção de metanol e amónia, entre outros produtos químicos de interesse e na conversão do carvão em combustíveis sintéticos. Tem havido, no entanto ultimamente, um crescente interesse da utilização desta tecnologia numa outra área: a produção de energia. Devido ao aumento do preço dos

combustíveis fósseis e a preocupações ambientais, a gasificação apresenta um grande potencial de desenvolvimento em todo o mundo, tanto nos países desenvolvidos como nos que estão em desenvolvimento.

É uma tecnologia considerada, agora, como economicamente competitiva, termicamente eficiente e amiga do ambiente. Uma alternativa atractiva frente às tecnologias convencionais de tratamento de resíduos com recuperação de energia [2].

A gasificação é vista como um dos processos mais promissores para a conversão energética da biomassa e resíduos, tendo em conta, nomeadamente:

- Utilização de uma fonte de energia renovável;
- Melhoria ambiental, diminuindo emissões de gases com efeito de estufa;
- Diversificação das opções de conversão de energia;
- Diminuição da dependência energética [41].

No entanto, precisa ainda de um programa robusto de investigação e desenvolvimento de forma a proporcionar um sistema credível e que possa satisfazer determinadas especificações de desempenho, em particular as necessárias pelo sistema de conversão energética ao qual o sistema de gasificação está acoplado.

A informação publicada sobre esta tecnologia é, maioritariamente, sobre a sua utilização com biomassa, RSU [42] e carvão e muito pouca sobre gasificação de resíduos industriais. No entanto, mostra-se especialmente adequada para estes resíduos [2].

A gasificação pode ser definida como um processo térmico que converte, mediante uma oxidação parcial (quantidade limitada e controlada de oxidante, quantidade essa inferior à requerida estequiometricamente), uma matéria-prima à base de carbono, geralmente sólido (mas também pode ser líquida), em produtos gasosos pela acção de um agente oxidante, deixando um resíduo

inerte [43]. A energia química contida no sólido converte-se em energia química contida num gás de síntese ou “*syngas*”. Este gás pode ser utilizado como combustível em caldeiras, motores e turbinas, para gerar energia e /ou calor. De acordo com o agente oxidante, a gasificação pode ser classificada como [9]:

- Directa – quando se usa ar ou oxigénio puro em pequena percentagem (geralmente 25-30% do oxigénio necessário para a oxidação completa [2]). As reacções de oxidação fornecem a energia para manter o processo. A escolha entre ar ou oxigénio puro depende de uma série de factores, tais como, a reactividade do material da alimentação, a finalidade do gás de síntese e o tipo de gasificador;
- Indirecta – quando é usado vapor de água. A introdução de vapor de água no gasificador permite aumentar o teor em  $H_2$  no gás produzido.

A quantidade, composição e poder calorífico do gás de síntese depende tanto da composição do material gasificado como das condições de operação do gasificador [2,28]. Dalai et al [25] estudaram a gasificação de CDR, num gasificador de leito fixo, para produção de gás de síntese e observaram que em condições experimentais semelhantes, CDR's com maiores conteúdos em C e H produzem maiores quantidades de CO e  $H_2$  e que a razão vapor/resíduos mostrou um efeito significativo na selectividade do gás de síntese bem como no seu poder calorífico.

No processo de gasificação, parte-se de um material com um poder calorífico alto ou médio e obtém-se um gás com um poder calorífico médio (se o agente oxidante for o oxigénio ou o vapor) ou baixo (se o agente oxidante for o ar).

Quando o gasificador é operado à pressão atmosférica com o ar como oxidante, produz-se um gás com um baixo poder calorífico superior (4-7 MJ/Nm<sup>3</sup>) [2,9,44]. Segundo, Oliveira [9] com uma composição volumétrica típica contendo 10% CO<sub>2</sub>, 20% CO, 15% H<sub>2</sub> e 2,0% CH<sub>4</sub>, o restante é N<sub>2</sub> (o qual tem uma acção diluente, reduzindo o poder calorífico do gás final) e outros compostos tipo, H<sub>2</sub>S, HCl, NH<sub>3</sub> (dependendo sempre da composição inicial do resíduo), susceptível de ser queimado, após ser limpo, num gerador de vapor,

num motor de combustão interna ou numa turbina. Para além do gás, forma-se ainda um alcatrão, contendo carbono e os inertes presentes na alimentação. Este resíduo sólido forma-se em resultado do gasificador ser operado a temperaturas acima da temperatura de fusão da matéria mineral e a sua quantidade é função da matéria mineral presente no resíduo alimentado ao gasificador.

Se o oxidante for o oxigénio (cuja utilização tem a desvantagem do custo associado à produção de oxigénio puro), produz-se um gás de melhor qualidade, maior teor em CO e H<sub>2</sub>, com um médio poder calorífico superior, cerca do dobro do conseguido com o ar (10-18 MJ/Nm<sup>3</sup>) [2,9,44].

No processo de gasificação com vapor como agente oxidante, a taxa de injeção de vapor de água influencia a quantidade dos vários produtos formados, havendo uma maior formação de H<sub>2</sub>. O gás que se obtém tem um poder calorífico entre 10-14 MJ/m<sup>3</sup>. Este é um processo altamente endotérmico e, na ausência de catalisador requer uma temperatura acima dos 800°C, pelo que é necessária uma fonte adicional de calor [9].

Um sistema de gasificação é constituído por:

- Gasificador;
- Sistema de limpeza de gases;
- Sistema de recuperação de energia.

É também complementado com componentes que minimizem o impacto ambiental em termos de poluição de ar, produção de resíduos sólidos e tratamento de água residual.

O sistema de gasificação mais utilizado, nos dias de hoje, para a recuperação de energia é o Sistema de Ciclo combinado com Gasificação Integrada (IGCC), o qual será abordado mais à frente. Este sistema é considerado o mais limpo e o meio mais eficiente para a produção de energia a partir de carvão, resíduos de petróleo e de outros materiais de baixo valor.

### 3.2.1 Processo

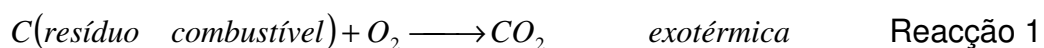
As propriedades do resíduo a gasificar, como a superfície, tamanho, forma, bem como a humidade e o conteúdo em matéria volátil e carbono têm grande importância influenciando quer positiva como negativamente a gasificação. Este processo requer um material carbonoso suficientemente homogéneo.

O processo de gasificação ocorre em três etapas [2,41]:

- 1ª Etapa – Secagem – evaporação da humidade contida nos sólidos;
- 2ª Etapa – Pirólise – decomposição térmica na ausência de oxigénio, resultando resíduo carbonoso, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, hidrocarbonetos, compostos orgânicos, etc.;
- 3ª Etapa – Gasificação – redução e oxidação parcial dos produtos resultantes da pirólise. Resultando um gás constituído principalmente por CO e H<sub>2</sub>, contendo ainda algum metano e dióxido de carbono. Os hidrocarbonetos mais pesados são normalmente em quantidades mínimas. Caso, o ar seja o agente oxidante, o gás terá também na sua composição azoto, o que reduzirá o seu poder calorífico.

É um processo realizado a temperaturas relativamente elevadas, 900 a 1100°C se é utilizado ar e 1000 a 1400°C se oxigénio [44]. É considerado endotérmico, sendo necessário fornecer calor ao processo. O calor pode ser fornecido de duas formas, por meio de uma fonte externa ou através da combustão de uma parte do resíduo a gasificar. A que mais se utiliza industrialmente é a última opção. Neste caso, ocorrem dentro do gasificador várias reacções exotérmicas e endotérmicas [43]. Se o processo estiver devidamente controlado (temperatura constante), a energia libertada pelas reacções exotérmicas compensará a energia absorvida pelas reacções endotérmicas, designando-se o processo de autotérmico.

As seguintes reacções químicas descrevem o processo de gasificação [45]:



$C + CO_2 \longrightarrow 2CO$	<i>endotérmica</i>	Reacção 3
$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$	<i>exotérmica</i>	Reacção 4
$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$	<i>exotérmica</i>	Reacção 5
$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$	<i>exotérmica</i>	Reacção 6

Uma parte do resíduo rica em carbono sofre oxidação parcial, através do controlo da quantidade de oxigénio inserida no gasificador (reacção 1). O calor libertado na reacção 1 fornece a energia necessária para a primeira reacção de gasificação (reacção 2) avançar rapidamente. As temperaturas de operação num gasificador refractário variam desde os 1200°C aos 2000°C. A temperaturas altas as reacções endotérmicas são favorecidas [46].

O calor necessário para manter o processo é proveniente das reacções exotérmicas, sendo os componentes combustíveis gerados fundamentalmente nas reacções endotérmicas [9].

As reacções do processo e a distribuição dos produtos podem ser influenciados por alguns parâmetros, dos quais se destacam [44]:

- Gama do tamanho das partículas;
- Humidade;
- Modo de contacto gás/sólido;
- Pressão;
- Taxa de aquecimento;
- Perfil de temperaturas;
- Tempo de residência.

### 3.2.2 Gasificadores

Actualmente, os principais gasificadores para resíduos sólidos, em comercialização ou em fase de desenvolvimento podem ser enquadrados, segundo o tipo de leito:

- Gasificadores de leito fixo
- Gasificadores leito fluidizado

### 3.2.2.1 Gasificadores de leito fixo

Estes gasificadores são os mais antigos e denominam-se de leito fixo porque a condição nos extremos do leito não varia em condições estacionárias [41].

Como agente oxidante, pode-se utilizar tanto ar, oxigénio ou vapor de água. Os sólidos são alimentados no topo do gasificador e o seu fluxo faz-se por gravidade (descendo à medida que o leito no fundo é consumido). O gás produzido sobe através do leito dos sólidos e as cinzas são extraídas pela parte inferior do leito.

De acordo com o modo como é feita a introdução dos agentes oxidantes, estes gasificadores podem ainda ser classificados de [2,41,44]:

- Fluxo de contracorrente (“*updraft*”) ou de fluxo de gás ascendente (figura 17) – A corrente de gás, gerada pela introdução dos agentes oxidantes pelo fundo do gasificador, e os sólidos percorrem o gasificador em sentidos contrários. À medida que os sólidos vão descendo, vão sendo aquecidos pelo gás produzido até chegarem à zona de combustão onde se alcança a temperatura máxima, sofrendo posteriormente um arrefecimento. Existe por isso, um perfil de temperatura muito acentuado no gasificador, desde 1000°C ou mais na base a talvez 500°C no topo. O gás à saída (produto) apresenta um baixo conteúdo em partículas devido às baixas velocidades dos gases no reactor e ao efeito de filtragem do leito. Estes gasificadores são utilizados em aplicações de média-grande escala.
- Fluxo de co-corrente (“*downdraft*”) ou de fluxo de gás descendente (figura 18) – O ar, agente oxidante utilizado na maioria destas unidades, é alimentado no mesmo sentido dos sólidos e introduzido na zona de combustão através de um distribuidor. Estes gasificadores são



projectados para que os alcatrões libertados na zona de pirólise sejam conduzidos para a zona de combustão e aí se dê o seu “*cracking*” ou queima. As baixas velocidades do gás no gasificador, faz com que o conteúdo em partículas seja pequeno mas, verifica-se o arrastamento de grandes quantidades de cinzas e fuligem, devido à saída do gás ser próxima da zona de redução. São necessários elevados tempos de residência para assegurar uma conversão total do resíduo em gás de síntese. Estes gasificadores têm aplicabilidade em pequena-média escala.

- Fluxo de correntes cruzadas (“*crossdraft*”) (figura 19) – O agente oxidante é introduzido num dos lados do gasificador, perto do fundo, e o gás é retirado pelo lado oposto. Os alcatrões e óleos são conduzidos até à zona de redução onde pode também ocorrer o “*cracking*” de compostos mais leves. Algumas partículas, principalmente cinzas, são arrastadas pela corrente do gás produzido. Os produtos finais são principalmente um gás de baixo poder calorífico e coque.

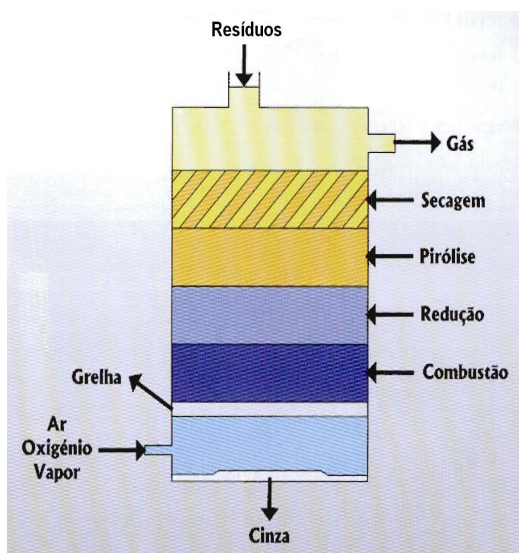


Figura 17- Esquema de um gasificador de contracorrente (Fonte: Ineti)

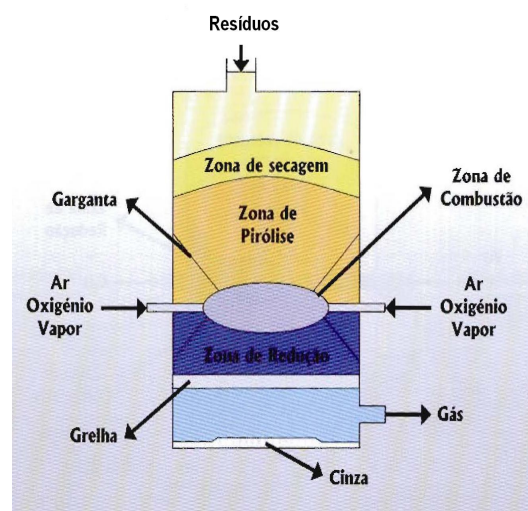
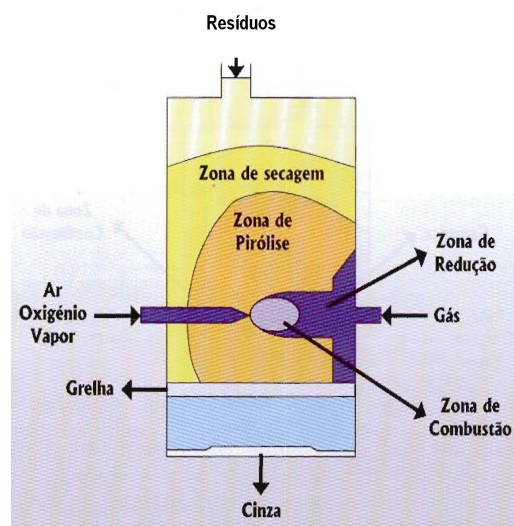


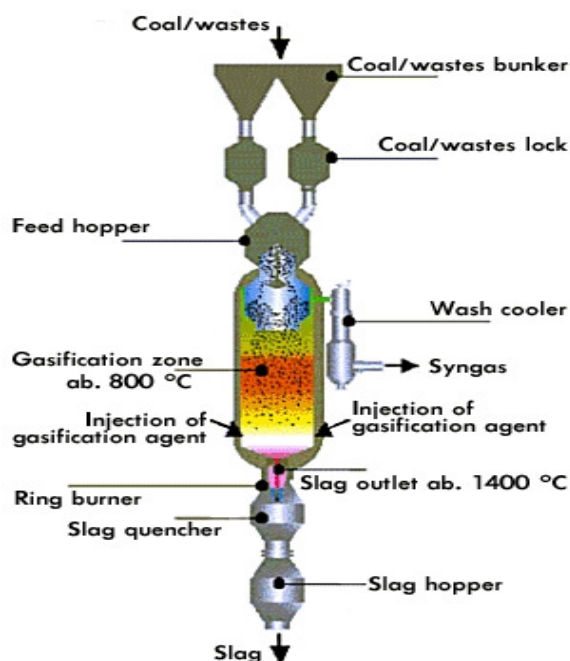
Figura 18- Esquema de um gasificador de co-corrente (Fonte: Ineti)



**Figura 19- Esquema de um gasificador de correntes cruzadas** (Fonte: Ineti)

Pertencentes a este tipo de gasificadores (leito fixo), temos: BGL (figura 20), Wellmann Galusha, Woodall Duckham, FW Stoic, BGC Lurgi, Bioner, Babcock & Wilson Volund, Nexterra, etc..

Processos que utilizam gasificadores de leito fixo, exemplo: Compact Power, Nippon Steel, Schwarze Pumpe (figura 21).



**Figura 20- Esquema de um gasificador BGL** (Fonte: [402]i)

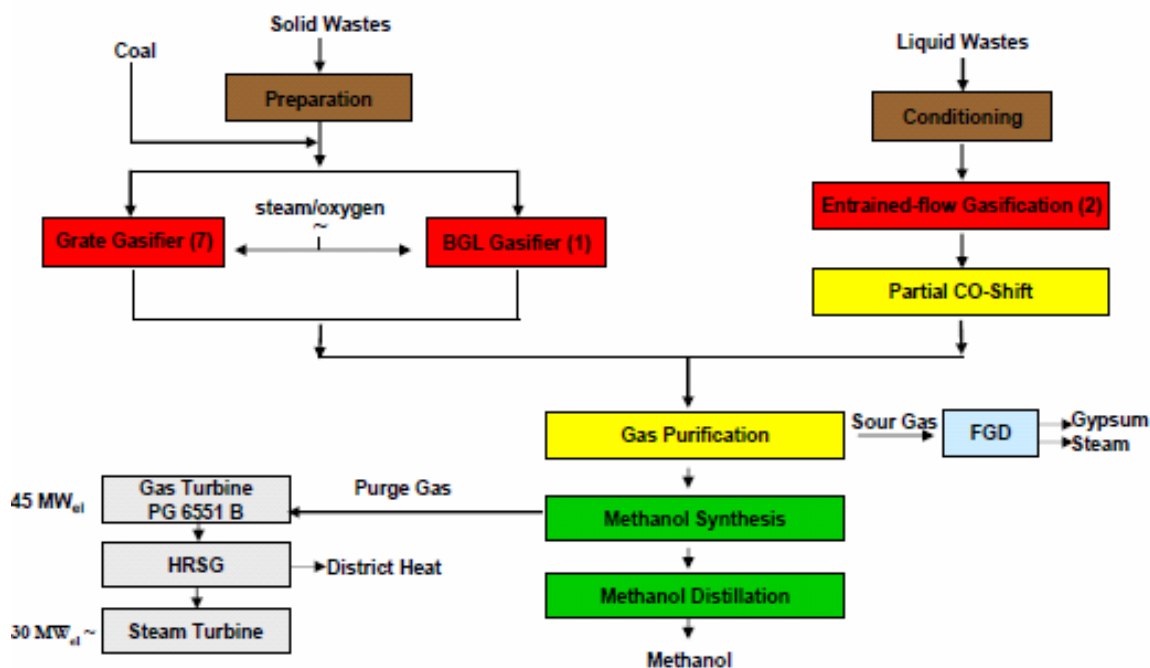


Figura 21- Instalação geral de Schwarze Pumpe (SVZ) (Fonte: [401]i)

### 3.2.2.2 Gasificadores de leito fluidizado

Os gasificadores de leito fluidizado podem ser de leito borbulhante ou leito circulante. A principal diferença entre ambos é a velocidade com que o material atravessa o leito. Nos de leito circulante a velocidade é maior, o que permite uma melhor mistura do resíduo a gasificar com o agente oxidante. No entanto, provoca um arrastamento de partículas do leito juntamente com o gás que sai, as quais serão depois recirculadas ao gasificador.

O leito pode ser constituído por um material inerte, por exemplo, areia, ou por um tipo de catalisador, por exemplo, alumina [47].

Neste tipo de gasificadores não existem zonas de reacção distintas, como as que se observam nos gasificadores de leito fixo. A secagem, pirólise e gasificação ocorrem simultaneamente no seio do leito, o qual estando bem fluidizado, conduz a condições praticamente isotérmicas.

O resíduo deve ser de tamanho muito pequeno, sendo por isso triturado. É introduzido pela parte superior do gasificador, o qual está a uma temperatura uniforme, sendo o agente oxidante (normalmente ar) injectado pela parte inferior do gasificador, mantendo em suspensão o leito das partículas, formando um leito fluido que se comporta de maneira análoga a um líquido. A temperatura do leito é dependente do tipo de sólido a gasificar. Plásticos não podem ser gasificados até que a temperatura atinja cerca de 500°C, para evitar que alguns produtos fundidos adiram ao gasificador [42]. As reacções têm lugar com o sólido suspenso na corrente gasosa (agente oxidante), o que facilita o contacto entre as duas fases. A extracção das cinzas faz-se pelo fundo do gasificador.

Estes gasificadores apresentam várias vantagens, as quais explicam o rápido e crescente interesse na sua utilização [2,41]:

- Possibilidade de se evitar a formação de cinzas, uma vez que a temperatura de operação é relativamente baixa, geralmente 800 a 900°C (a utilização do ar como agente oxidante, permite operar a essas temperaturas). Caso houvesse formação de cinzas e estas fundissem ocorreria a defluidização do leito;
- Baixo custo;
- Flexibilidade no que diz respeito ao tipo de resíduo sólido, permitindo a utilização de uma gama muito mais variada de matéria-prima a gasificar;
- Facilidade de controlo da temperatura de operação;
- A composição do gás é muito uniforme, variando muito pouco com as condições de operação devido às boas condições de transferência de calor e matéria que são proporcionadas pelo leito fluidizado;
- Possibilidade de adição de cal ao leito, procedendo-se à dessulfuração *in situ* do sólido, simplificando-se bastante a depuração do gás formado;
- Menor emissão de produtos poluentes;
- Elevada capacidade volumétrica.

Entre estes gasificadores contam-se os seguintes: Winkler, EPI, KBR, GTI U GAS, KRW, HTW, Westinghouse, MBEL.

Processos que utilizam gasificadores de leito fluidizado, exemplo: HTW, Ebara (figura 22), Enerkem, TPS, VGS.

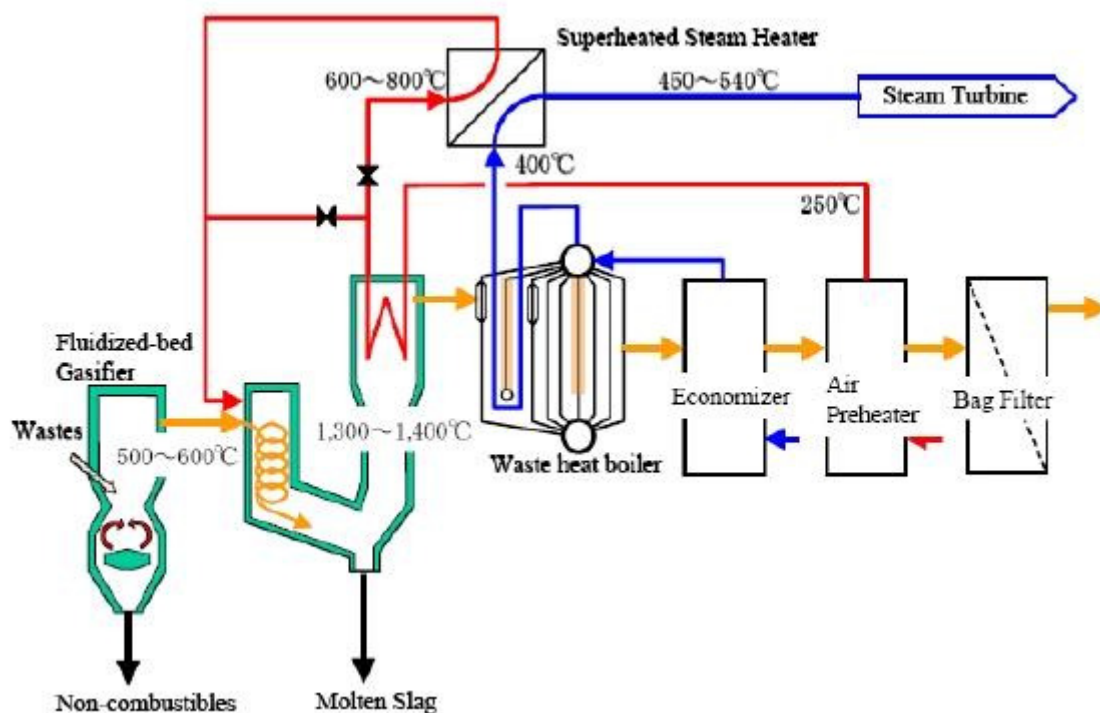


Figura 22- Diagrama do processo de gasificação de Ebara (TwinRec) (Fonte: Ebara)

### 3.2.3 Sistema de Ciclo combinado com Gasificação Integrada (IGCC)

O sistema IGCC é uma instalação de ciclo combinado que integra o processo de gasificação. O equipamento principal é o gasificador, que se encontra ligado a um ciclo combinado incorporando uma turbina a gás de alta eficiência e uma turbina a vapor também de alta eficiência. O gás é produzido no gasificador por reacção do sólido combustível com misturas de vapor e oxigénio, obrigando à sua limpeza antes de ser enviado à turbina. A turbina a gás queima o gás de síntese limpo para produzir electricidade e os gases de escape da mesma são recuperados para produzir vapor que posteriormente é enviado para a turbina a

vapor. Pode-se assim com este sistema produzir simultaneamente electricidade e vapor. A turbina a gás e a turbina a vapor operam em conjunto como um ciclo combinado.

Este processo é mais eficiente que os sistemas tradicionais (caldeiras, motores de combustão interna e unicamente a turbina de gás) para produzir energia e permite reduzir as emissões de partículas e de emissões gasosas a custos mais baixos.

Um esquema típico de um sistema de ciclo combinado com gasificação integrada é ilustrado na figura 23.

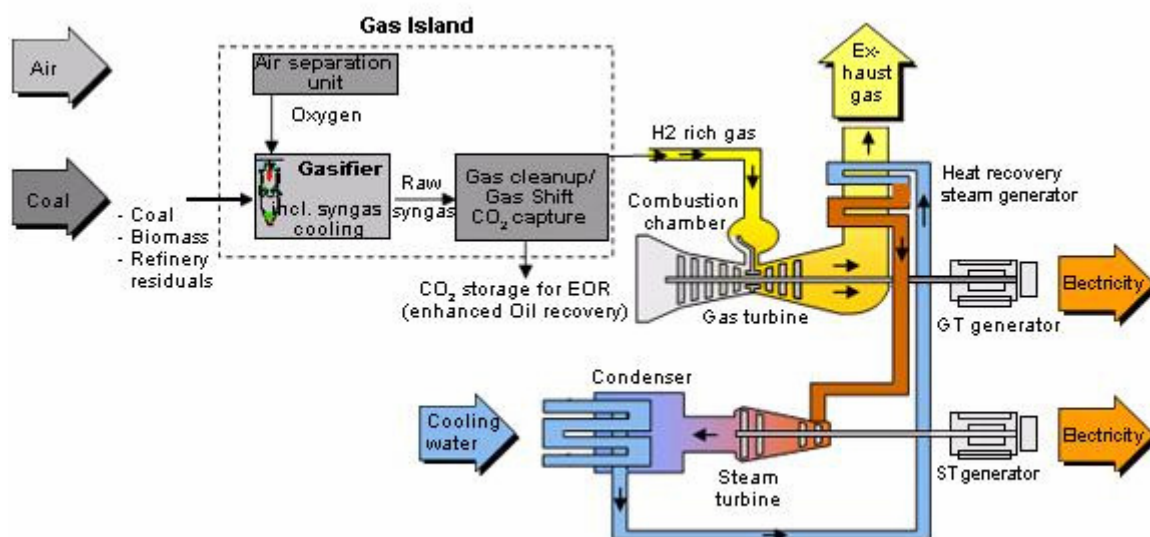


Figura 23- IGCC\_Siemens (Fonte: Siemens)

### 3.2.4 Gasificação por Plasma

A gasificação por plasma é uma tecnologia muito recente. Foi desenvolvida inicialmente para ser um método de eliminação de resíduos e a produção de energia foi apenas um resultado benéfico. É um processo considerado tecnologicamente avançado e amigo do ambiente [45,48,49], o qual utiliza temperaturas extremamente altas para decompor completamente o resíduo em moléculas muito simples [45].

Esta tecnologia representa uma solução importante para a redução de resíduos (o volume pode ser reduzido numa proporção de 125:1) e é um processo que permite a obtenção de energia eléctrica [43]. É auto-suficiente energeticamente utilizando menos de 25% da electricidade que gera [50].

A gasificação por plasma converte o resíduo orgânico apenas em dois produtos [43]: num gás combustível que continua a conter toda a energia química e térmica do resíduo, conhecido como gás de síntese; e numa escória vítrea [45,48]. Ambos os produtos têm valor comercial.

Uma corrente de alta tensão é feita passar entre dois eléctrodos, criando um arco de alta intensidade de plasma. A temperatura na linha central do arco de plasma pode atingir os 50000°C. Devido a estas altas temperaturas todo o resíduo é destruído e decomposto nos seus componentes básicos. O perfil de temperatura do gás resultante da câmara de gasificação vai dos 3000 aos 8000°C, possibilitando assim a recuperação de calor do mesmo e permitindo produzir vapor para produção de energia eléctrica. O reactor é construído em material refractário e tem que ser pré-aquecido a um mínimo de 1100°C antes de entrar em funcionamento, operando a pressão atmosférica [9]. O gás resultante é composto fundamentalmente por hidrogénio, monóxido de carbono, com traços de metano, acetileno e etileno. Pode ser utilizado como combustível (tem cerca de  $\frac{1}{4}$  do poder calorífico do gás natural) ou transformado noutros produtos de interesse (metanol, etanol). Antes de ser utilizado tem que ser purificado para remoção de partículas e de gases orgânicos e ácidos. Os resíduos resultantes da limpeza do gás de síntese são recirculados [43]. O resíduo sólido inerte resultante, escória vítrea, pode ser utilizada para materiais de construção [43,48].

A gasificação por plasma:

- Proporciona uma solução sustentável para todo o tipo de resíduos, obtendo-se benefícios económicos e ambientais tangíveis;
- Não produz resíduos nem emissões poluentes;
- É tanto eficiente em sistemas de pequena como de grande escala;

- Pode proporcionar um alto grau de flexibilidade a longo prazo e pode funcionar a menos da sua capacidade total, para haver flexibilidade quando houver um declínio na quantidade de resíduos a tratar.

Existem poucos estudos documentados sobre este processo. Mountouris et al [45] desenvolveram um modelo de equilíbrio, designado de GasiEq, para prever o desempenho do processo de gasificação por plasma. Testes realizados por Lemmens et al [43] para avaliar a gasificação por plasma de resíduos de alto poder calorífico, demonstraram a potencialidade desta tecnologia para o tratamento deste tipo de resíduos.

Em 2006, o grupo catalão, Hera Holdings em parceria com o grupo Canadano Plasco Energy, instalaram em Barcelona uma planta piloto, Planta de Castellgalí, sendo actualmente um centro de investigação e desenvolvimento onde se fazem todos os testes antes dos sistemas serem comercializados. Depois desta planta piloto, foi instalada em 2007, uma unidade industrial em Ottawa (Canadá).

### **3.3 PIRÓLISE**

Uma outra promissora e realista alternativa para a valorização de resíduos é a utilização da tecnologia – pirólise - que converte o resíduo polimérico em produtos químicos úteis ou combustíveis (gases ou óleos com capacidade combustível) [1,51]. É uma tecnologia especialmente apropriada para valorização de resíduos complexos [51,52]. A degradação de polímeros é conseguida pelo aquecimento do material a moderadas/altas temperaturas, em atmosfera inerte (nitrogénio), favorecendo a quebra das macromoléculas em pequenos fragmentos [29] (entre os quais o monómero [38]), que consistem em valiosas misturas de hidrocarbonetos (gás, líquido e sólido). Com o aumento do tempo de residência e da temperatura, a composição dos produtos, evoluem para compostos mais estáveis.



É uma das tecnologias de conversão energética menos investigadas [2], mas que se vem consolidando através de décadas, desde o seu surgimento conceptual em 1987. A maior parte da informação publicada sobre esta tecnologia são investigações que têm sido desenvolvidas em pequenas unidades de laboratório, ou plantas piloto, utilizando resíduos biomassa [19], resíduos têxteis [3,19], resíduos de plástico [36,53,54], resíduos de pneus [1,54], resíduos de borracha [54], etc. Por exemplo, Chang [1] estudou a taxa de degradação e o rendimento dos produtos da pirólise de resíduos de pneus na ausência de catalisadores. A pirólise de uma mistura de plásticos foi estudada num reactor de leito fluidizado por Williams et al [36].

A pirólise é um processo precursor da gasificação e tem lugar como parte integrante quer da gasificação quer da combustão [29], mas também é encontrado como um processo industrial [2]. Pode ser definida como a decomposição térmica da matéria orgânica pela acção do calor, na ausência ou “quase” de  $O_2$  [1]. Em geral, este processo tem lugar numa atmosfera inerte [19], sendo utilizado nitrogénio [55]. Os materiais carbonados são destruídos ou reorganizados quimicamente [9]. Por vezes é, também, referida como sendo uma destilação destrutiva, cujo termo, resulta da formação de produtos voláteis a partir da matéria orgânica que é decomposta pelo calor [9] e carbonização, quando o objectivo são os resíduos sólidos, conhecidos como *char*, obtidos por tratamento térmico a baixa temperatura (normalmente de 450 a 600°C), em atmosfera inerte [56].

Devia ser considerada como uma etapa intermédia de tratamento e não como tratamento final de resíduos. Com esta tecnologia transforma-se o material em produtos mais fáceis de tratar. No final do processo, obtém-se três fracções que devem ser tratadas ou valorizadas, em que cada uma delas apresenta uma potencial aplicação como combustível [19]. Os principais produtos do processo de pirólise podem ser categorizados em três fases à temperatura ambiente [1,2,9]:

- Uma gasosa - gases não condensáveis como hidrogénio, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e outros gases, dependendo

do tipo de resíduos a tratar. Estes gases podem ser usados na produção de energia térmica que pode ser aproveitada para a produção de vapor e este transformado em electricidade;

- Uma líquida - água e combustíveis líquidos (gases condensáveis - hidrocarbonetos de peso molecular elevado), do tipo alcatrão de hulha, óleos, ácido acético, metanol. A produção de energia através dos combustíveis líquidos pode ser feita optando pelo seu uso em motores a diesel, turbinas de gás e em co-combustão com combustíveis fósseis em centrais eléctricas [29];
- Uma sólida, residual carbonosa - designada de *char*, constituída essencialmente por carbono fixo, elementos residuais (metais e compostos inorgânicos) e matéria volátil não pirolizada. O conteúdo em carbono fixo da fracção sólida é dependente da temperatura, aumentando com o aumento da temperatura de pirólise [19,57] sendo obtida a sua quantidade máxima a 500°C [56]. O *char* pode ser utilizado para vários fins, no entanto, actualmente, a procura deste produto é principalmente para o seu uso como combustível alternativo. Pode ser consumido em fornos convencionais de combustíveis sólidos por combustão ou gasificação [19]. Quando comparado com os resíduos propriamente ditos ou CDR, o *char* apresenta muitas vantagens, entre elas, a alta qualidade, o fácil manuseamento, e ser melhor substituto do carvão nas unidades de queima já existentes para produção de energia [56]. Um estudo realizado, de decomposição térmica de polímeros, referido por Marco et al [52], conclui que o *char* é formado na decomposição de certos polímeros e que a sua tendência de formação depende da estrutura química do polímero, aumentando com a aromaticidade deste.

A natureza e qualidade dos produtos obtidos dependem principalmente da composição do material, temperatura, pressão e tempo de residência no processo [9,56,58]. Cunliffe et al [59], num estudo que realizaram sobre a pirólise de resíduos poliméricos reforçados com fibras, por exemplo de vidro ou carbono, constataram que tanto a composição do gás resultante como o

balanço mássico dos produtos são dependentes da matriz do polímero e da temperatura de operação.

Os parâmetros com maior influência no decurso de um processo pirolítico são [2,9,60]:

- Taxa de aquecimento - influencia a produção de gases no processo. A sua produção é mais elevada para taxas elevadas de aquecimento, decresce para taxas de valor médio e volta a aumentar para taxas baixas. Encinar et al [61] constataram a influência deste parâmetro na pirólise de resíduos de polímeros sintéticos e plásticos. Com o aumento da taxa de aquecimento havia também um aumento no rendimento em gases;
- Temperatura - a produção relativa de gases, líquidos e sólidos varia com a temperatura que se atinge no reactor [1]. Vários estudos demonstraram que o aumento da temperatura da pirólise aumenta a produção total de gases combustíveis (produtos não condensáveis) e diminui a quantidade da fracção líquida e sólida [3,29,36,53,57,62], dificilmente variando as características dos produtos [51,52]. Quando o objectivo é a produção de *char* e combustíveis líquidos a temperatura de pirólise deverá ser menor que 500°C de modo a maximizar-se o rendimento energético de ambos [29].
- Tempo de residência;
- Composição dos materiais a degradar - quanto menores forem as partículas do material sujeito a pirólise mais fácil será a transferência de calor e portanto mais rápido é o processo. Num estudo sobre pirólise *flash* de resíduos de poliestireno, num reactor sob vácuo, Karaduman et al [53] constataram que quanto mais finas eram as partículas do resíduo alimentado, maior era a conversão total e o rendimento em produto gasoso. O material é, em geral, triturado e seco antes de entrar no reactor. O conteúdo em humidade é também um factor muito importante, pois quanto menor for esse valor menor será o tempo necessário para atingir as temperaturas necessárias.

### 3.3.1 Processo

Do ponto de vista operativo (tabela 10), a pirólise pode ser classificada de:

- lenta;
- rápida;
- *Flash*.

**Tabela 10- Principais características dos diferentes processos de pirólise**

	Temperatura °C	Taxa de aquecimento, °C/s	Tempo de residência	Produto maioritário
<b>Lenta</b>	500	2	Gases: 5s Sólido: horas	Char e condensáveis
<b>Rápida</b>	400 a 800	> 2	Gases: < 2s	A temperatura moderadas, 500 °C, condensáveis (óleos)
<b>Flash</b>	> 600	> 200	Gases: < 0,5s	Gases e hidrocarbonetos ligeiros

Fonte: [4]

O processo de pirólise convencional caracteriza-se por se realizar a baixas taxas de aquecimento e elevados tempos de residência. Com este processo maximiza-se a produção de *char* [19]. Experiências sobre a influência das condições do processo de pirólise na produção de *char* e de carvão activado a partir de têxteis de fibras naturais, demonstraram que a temperaturas superiores às características da pirólise lenta, parte do sólido formado degrada-se para produzir mais fracção líquida [57]. Foi provado que a produção máxima de *char* quando utilizado um reactor rotativo, é obtida a 500°C, durante 1h [56].

Por sua vez, a pirólise rápida caracteriza-se por apresentar temperaturas moderadas, elevadas taxas de aquecimento [19] e pequenos tempos de residência. Esta é considerada um processo avançado, em que se pode obter elevadas quantidades de óleos se efectuado um controlo cuidadoso dos parâmetros do processo. Utilizada sobretudo para a biomassa.

A pirólise *Flash* realiza-se a elevadas temperaturas e caracteriza-se por apresentar elevados rendimentos de gás, semelhante ao gás de síntese produzido através de gasificação. Aplica-se a casos em que o material a pirolizar tem um alto conteúdo em voláteis. Este é o processo ainda menos estudado.

Ao contrário da incineração e da gasificação, a pirólise é um processo endotérmico [1], sendo pois necessário fornecer calor ao sistema para que a pirólise se possa processar. Trata-se de um fenómeno complexo, que consiste em muitas reacções concorrentes e consecutivas, sendo virtualmente impossível identificá-las a todas [3,62].

Dependendo do modo como é realizado o fornecimento do calor ao processo, a pirólise divide-se em dois grupos [2]:

1. Sistemas alotérmicos: fornecimento indirecto de calor, por condução e radiação através das paredes. A fonte de energia pode ser a combustão de parte dos gases produzidos ou do próprio *char* ou a utilização, por exemplo, de um forno eléctrico [57]. O fornecimento de calor pode ser ainda efectuado, em caso de utilização de um reactor do tipo de leito fluidizado, através da incorporação novamente ao leito de material inerte pré-aquecido num dispositivo à parte (num gasificador ou câmara de combustão). Neste último caso, a transferência de calor faz-se por condução através do material inerte ao sólido e por convecção, mas em menor percentagem, através dos gases produzidos para o sólido.
2. Sistemas autotérmicos: o calor é fornecido directamente, pela combustão de parte da matéria orgânica que se encontra dentro do reactor, sendo para isso efectuada uma ligeira injeção de ar [2]. A transferência de calor é feita por radiação e convecção desde a matéria orgânica que está a ser queimada para os gases produzidos, por convecção desde esses gases para o sólido que está a ser alimentado e por condução através dos sólidos.

### **3.3.2 Reactores**

Existem vários reactores em operação, com vários tipos de tecnologias aplicadas para retirar os produtos do processo. Estes podem ser caracterizados como sendo do tipo vertical ou horizontal. O forno rotativo é um exemplo de reactor horizontal. Como reactores verticais, para resíduos sólidos, existem dois principais: o de leito fixo e o de leito fluidizado. Estruturalmente, são similares aos de incineração e gasificação, residindo as principais diferenças na ausência de oxigénio e em alguns casos a utilização de gás inerte, na temperatura de trabalho bem como outros equipamentos auxiliares. A sua escolha depende de uma série de variáveis, incluindo o tipo e preparação dos resíduos da alimentação e condições de operação necessárias para as reacções adequadas, dependendo, também, do produto final desejado. Uma distribuição mais uniforme de temperatura pode ser obtida quando utilizado um reactor de leito fluidizado [63]. Independentemente do tipo, os reactores apresentam três zonas:

- Zona de secagem: onde ocorre a pré-secagem e a secagem dos resíduos alimentados ao reactor, eliminando assim a humidade contida nestes. As temperaturas nesta zona vão desde os 100°C aos 150°C. Esta é uma etapa de muita importância, uma vez que a humidade pode interagir negativamente com os produtos do processo. A humidade não deve ser superior a 10 %;
- Zona de pirólise: zona onde ocorrem as reacções de volatilização, oxidação e fusão. As temperaturas variam desde os 150°C até aos 1600°C. É nesta zona onde são retirados os produtos “valiosos”;
- Zona de arrefecimento: zona onde os resíduos gerados pelo processo, são arrefecidos e retirados do processo.

Um dos reactores mais comuns para a pirólise é o forno rotativo aquecido indirectamente, no qual a retorta é completamente rarefeita de oxigénio. À medida que os resíduos prosseguem através do tambor, secam e são decompostos termicamente. Uma parte dos gases produzidos na retorta é queimada na câmara de aquecimento e o calor resultante é fornecido ao

material sólido que se pretende tratar, cujas dimensões devem ser menores que 5cm. [2,9]. No caso dos reactores de leito fixo, o calor necessário ao processo é obtido através da combustão de uma parte do material ou através da queima do *char*. Os gases movem-se a velocidades de 0.2 a 0.6m/s e o tempo de residência do resíduo é bastante longo, conseguindo-se obter a máxima conversão do material alimentado [9]. Nestes reactores os sólidos têm tendência a formar aglomerados, o que pode originar a formação de canais preferenciais para a circulação dos gases e diminuir a produtividade do processo. Este fenómeno pode também, ocorrer nos reactores de leito fluidizado e em consequência provocar a defluidização do leito. A fluidização do leito (sílica [36], catalisador [64]) é originada pela injeção de gás inerte, nitrogénio aquecido [36,47], a velocidades tais que elevam as partículas, não ficando estas em contacto umas com as outras como acontece nos reactores de leito fixo. As temperaturas do processo situam-se entre os 20 e 980°C e os gases deixam o reactor a temperaturas muito elevadas (desde 760 a 980°C), sendo o calor em geral recuperado para o processo e para produção de energia. Pode no entanto, ocorrer elevadas perdas de calor nos gases expelidos bem como de combustível não gasificado. A utilização de alguns tipos de catalisadores aumenta a produção de gases e o conteúdo em aromáticos da fracção de líquida [64]. Estes reactores têm a capacidade de poder tratar materiais finamente divididos com elevada percentagem de humidade, contudo existe sempre a necessidade de limitar o teor de cloro na corrente de entrada. São reactores fáceis de selar, obtendo-se assim um sistema totalmente fechado [65]. Apresentam velocidades específicas de reacção superiores às verificadas nos reactores de leito fixo, o que permite que possam ter menores dimensões e aplicar o processo em pequena escala, tornando mais amplo o leque de alternativas de investimento.

Na tabela 11 são apresentados alguns exemplos de instalações que utilizam tecnologias de pirólise com recuperação de energia, independentemente dessa recuperação ser feita na forma de vapor, aquecimento ou electricidade. Como critério de selecção teve-se em consideração aquelas que podem processar resíduos plásticos e/ou resíduos industriais. Alguns dos processos referidos

não utilizam apenas a tecnologia pirólise, mas sim esta em conjunto com a gasificação, como por exemplo o processo *Thermoselect*.

**Tabela 11- Diferentes variantes da tecnologia de pirólise**

<b>Fornecedor/ Operador da tecnologia</b>	<b>Tecnologia</b>	<b>Unidades instaladas</b>
PKA	PKA	Alemanha
International Environmental Solutions	APS	EUA
Mitsui	Recycle 21	Japão
Graveson Energy Management (GEM)	GEM Gas Conversion	Reino Unido
Conrad Industries Inc.	ART	EUA
Thide Environmental	EDDITh Process	França
Kawasaki Steel (JFE Group)	Thermoselect Process	Japão
Serpac Environmental	P.I.T: Pyroflam Process	França





## **4. ESTUDO DA VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Para a análise da potencialidade de valorização energética de um resíduo, é importante conhecer-se as suas características e o seu comportamento térmico. Neste capítulo apresenta-se, uma descrição do estudo efectuado a alguns resíduos sólidos da Indústria Têxtil, nomeadamente de matriz polimérica, assim como os resultados nele obtidos e a sua análise.

### **4.1 PARTE EXPERIMENTAL E MÉTODOS**

O estudo desenvolvido incluiu as seguintes etapas:

- Levantamento do tipo de resíduos sólidos gerados nas empresas;
- Caracterização de alguns desses resíduos;
- Ensaio de análise térmica (DSC-TGA).

#### ***4.1.1 Levantamento dos resíduos sólidos gerados pelas empresas da Indústria Têxtil na região do Vale do Ave***

Após contacto com várias associações ligadas à Indústria Têxtil, especialmente pertencentes aos concelhos que constituem o Vale do Ave, e tendo como base dados por elas fornecidos, elaborou-se uma listagem, o mais completa quanto possível, das empresas deste sector situadas nesta região para posterior levantamento dos seus resíduos sólidos.

Esse levantamento de resíduos foi realizado através do envio, a cada uma das empresas, de um inquérito simples (Anexo 1), com o qual se pretendeu:

- Identificar os resíduos sólidos produzidos nas diversas empresas;
- Identificar algumas das actuais soluções por elas adoptadas, como destino final.

#### **4.1.2 Caracterização dos resíduos sólidos seleccionados**

A caracterização foi realizada apenas para alguns resíduos e não para todos sobre os quais foi obtida informação. Como critério de selecção, teve-se em conta o destino final de cada um, tendo sido seleccionados aqueles cujo destino final é a eliminação ou o armazenamento nas instalações da própria empresa.

Após feita a recolha dos resíduos, fez-se a determinação de algumas das suas características, nomeadamente o poder calorífico, que dará indicação sobre o potencial energético do resíduo e outras necessárias e pertinentes para o estudo do seu potencial para valorização energética. Nos pontos seguintes faz-se uma breve referência às técnicas utilizadas para a determinação de cada uma dessas características.

##### **4.1.2.1 Poder calorífico superior (PCS)**

O primeiro factor que deve ser analisado, quando se tem como objectivo a valorização energética de resíduos, é o seu potencial energético. Este factor mede-se através do seu poder calorífico [2] e pode ser obtido através de calorimetria.

O poder calorífico (PC) dum combustível, corresponde à quantidade de energia que está disponível e é libertada, na forma de calor, por unidade de massa de combustível num processo de combustão completa. Todos os combustíveis que contenham hidrogénio dão origem a vapor de água nos gases de combustão tendo por isso associado um determinado calor latente. Desta forma, se o calor latente de condensação do vapor de água for incluído no calor de combustão, designa-se o poder calorífico do combustível como superior (PCS). Por outro lado, se não se considerar esse calor latente de condensação do vapor de água, designa-se de poder calorífico inferior (PCI).

Os testes de calorimetria foram realizados de acordo com a Norma CEN/TS 15400:2006 e manual do calorímetro isoperibólico, marca LECO, modelo AC500. O equipamento é todo automatizado, obtendo-se directamente no final o correspondente valor do poder calorífico superior da amostra. Os valores obtidos foram determinados em base seca, tendo sido para isso as amostras secas previamente a 105°C.

#### **4.1.2.2 Perda a 105°C**

O ensaio de perda a 105°C foi realizado por gravimetria a 105°C, até massa constante.

#### **4.1.2.3 Teor de cinzas e sua caracterização química**

O teor de cinzas foi determinado por gravimetria, após queima completa da amostra numa mufla, a uma temperatura de 850°C. As cinzas foram posteriormente analisadas pela técnica de fluorescência de raios X, de modo a se efectuar a sua caracterização química. Esta técnica permite não só uma análise qualitativa, em que se identificam todos os elementos presentes na amostra, mas também uma análise quantitativa, determinando a proporção de cada um desses elementos.

#### **4.1.3 Ensaio de DSC-TGA**

Os métodos de análise térmica medem variações de um determinado parâmetro ocorridas como uma função da temperatura,  $T$ , em que a amostra é aquecida ou arrefecida a uma velocidade seleccionada (modo dinâmico), ou como uma função do tempo,  $t$ , a temperatura constante (modo isotérmico). Os resultados são apresentados na forma de um gráfico com curvas, com informações a respeito da variação do parâmetro medido [30].

A análise por termogravimetria (TGA) é amplamente considerada como uma técnica útil para estudar os processos de decomposição de sólidos. A informação obtida através desta técnica pode ser útil para a concepção do reactor onde ocorrerá a decomposição térmica do sólido [61]. É definida como um processo contínuo, cujo parâmetro medido é a massa de uma amostra (ganho ou perda de massa). O modo mais comum de operação utilizado na análise de materiais poliméricos é o dinâmico, com programa de aquecimento, em que se utilizam velocidades entre os 5 e os 10°C/min [30]. As análises são, em geral, realizadas sob fluxo de um gás [30], o qual envolve a amostra. A sua escolha é dependente do fenómeno térmico que se pretende estudar. Quando esse fenómeno é a oxidação, deve-se utilizar atmosferas com oxigénio, por outro lado quando se pretende impedir a oxidação do material, deve-se recorrer a atmosferas inertes.

Na análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC), o parâmetro medido é a entalpia em função do tempo ( $dH/dt$ ), obtendo-se assim informações acerca do fluxo de calor. Através da análise da sua curva, consegue-se saber se as reacções que ocorrem são exotérmicas ou endotérmicas. A faixa de temperatura de operação neste tipo de análise é de -170 a 700°C [30].

As análises térmicas das amostras foram realizadas numa termobalança (componentes básicos: balança, forno, programador de temperatura e um sistema de aquisição de dados), marca TA Instruments, modelo 2960SDT, em duas atmosferas diferentes, atmosfera de árgon (inerte) e ar, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, com cadinho de alumina e temperaturas no intervalo desde a temperatura ambiente a 700 e 1000°C.

## **4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste subcapítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos no estudo da potencialidade de valorização energética de resíduos sólidos produzidos na Indústria Têxtil.

#### ***4.2.1 Levantamento dos resíduos sólidos gerados pelas empresas da Indústria Têxtil na região do Vale do Ave***

Os dados apresentados foram compilados com base nas respostas obtidas ao inquérito que foi enviado às empresas.

De 299 empresas contactadas, apenas se obteve 18 respostas, tendo duas das quais referido não produzir resíduos. A amostra obtida é assim pequena, não permitindo um diagnóstico quantitativo eficiente dos resíduos sólidos produzidos na região do Vale do Ave, o qual mesmo não sendo objectivo desta dissertação, a complementar. Dada a escassez de informação, decidiu-se não fazer a quantificação dos resíduos, uma vez que não traduziria a situação real.

A tabela 12 apresenta o resumo dos resíduos sólidos produzidos, bem como o destino final de cada um deles (valorização/eliminação), indicados por 16 empresas. A maior parte das empresas não identificou qual a operação de valorização ou eliminação, pelo que se optou por generalizar. De notar a existência, em alguns casos, de mais do que um destino final para o mesmo tipo de resíduo, uma vez que empresas diferentes atribuem para o mesmo tipo de resíduo um destino final diferente.

Os dados obtidos permitem concluir que ainda existe algum trabalho a desenvolver na área de gestão de resíduos. Apesar de ter já sido definida uma hierarquia das operações de gestão em que a valorização tem preferência sobre a eliminação, ainda existem muitos resíduos a serem considerados desperdícios e a serem eliminados e não considerados como um recurso. Para além disso ainda se constatou que existem resíduos, cujos produtores não sabem que destino final lhes dar e ficam armazenados nas instalações das próprias empresas. Os produtores de resíduos são os responsáveis pelo seu destino final e é importante que este seja conhecedor das alternativas possíveis para a valorização dos seus resíduos e quais os custos que lhes estão associados.

**Tabela 12- Resíduos sólidos produzidos e seu destino final**

<b>Resíduo - Designação</b>	<b>Destino final</b>
Resíduos de fibras têxteis processadas	Valorização/eliminação
Briquetes de algodão	Armazenamento nas próprias instalações
Embalagens de papel e cartão	Valorização/eliminação
Embalagens de plástico	Valorização/eliminação
Plástico	Eliminação
Lâmpadas fluorescentes	Valorização
Embalagens de metal	Valorização
Absorventes, materiais filtrantes, panos de limpeza e vestuário de protecção, contaminados	Eliminação
Filtros de óleo	Valorização
Papel	Valorização
Embalagens de madeira	Valorização
Cotão	Eliminação
Resíduos de equipamento eléctrico e electrónico	Armazenamento nas próprias instalações/valorização
Papel transferência	Eliminação
Papel transferência contaminado com restos de pasta	Eliminação
Restos de pasta seca	Armazenamento nas próprias instalações
Embalagens de papel contaminadas com PVC	Armazenamento nas próprias instalações/eliminação
Embalagens contaminadas	Valorização/eliminação
Resíduos de fibras têxteis não processadas	Valorização
Sucata	Valorização
Gradados	Eliminação
Resíduos de embalagens sob pressão	Eliminação
Correias de transmissão	Eliminação
Cinzas da combustão da madeira	Eliminação
Pontas de elástico	Eliminação
Desperdícios de algodão em fardo	Eliminação

A valorização energética é uma das alternativas para destino final dos resíduos, desde que estes apresentem potencial para tal. Dos resíduos

identificados na tabela 12, foram seleccionados alguns de entre aqueles cujo destino final é a eliminação ou o armazenamento nas instalações da própria empresa, para se estudar a sua potencialidade de valorização energética. Os resíduos foram fornecidos por seis empresas, existindo alguns do mesmo género, mas de composição diferente. Estes resíduos são apresentados na tabela 13.

**Tabela 13- Resíduos seleccionados para estudo de valorização energética**

<b>Amostra</b>	<b>Resíduo</b>
1	Ourelas
2	Embalagens de papel contaminadas com PVC
3	Briquetes de algodão
4	Papel transferência contaminado com restos de pasta
5	Papel transferência
6	Restos de pasta seca
7	Panos limpeza contaminados com óleos
8	Briquetes de algodão
9	Fibras têxteis
10	Fibras têxteis não processadas contaminadas com óleos
11	Plástico
12	Fibras têxteis
13	Fibras têxteis processadas
14	Panos contaminados com óleo e nafta
15	Fibras têxteis processadas
16	Fibras têxteis não processadas
17	Absorventes/trapos contaminados com óleos

Os resíduos em estudo consistem basicamente em:

- Amostra 1, ourelas - fibras têxteis processadas de poliéster provenientes da tecelagem, resultantes do corte das extremidades de rolos de tela.



- Amostra 2, embalagens de papel contaminadas com PVC - sacos de papel que continham PVC, matéria-prima para produção de pastas utilizadas no revestimento de têxteis (telas, malhas, não tecidos).
- Amostra 3, briquetes de algodão - algodão tingido (fibras tingidas) de poliéster/algodão resultante do processo de laminação da malha e posteriormente é colocado em forma de briquetes, para um melhor armazenamento.
- Amostra 4, papel transferência contaminado com restos de pasta - papel que pode ser brilhante ou não, que após ser utilizado para a sua finalidade, é usado para cobrir o chão junto da máquina onde é aplicada pasta num têxtil.
- Amostra 5, papel transferência - papel que pode ser brilhante ou não, o qual foi utilizado no processo de revestimento de têxteis, para dar brilho ou um gravado ao material.
- Amostra 6, restos de pasta seca - restos de pasta que sobram da produção de têxteis revestidos. As pastas resultam da junção de resinas de PVC, pigmentos, plastificantes, cargas, estabilizantes e outros produtos químicos auxiliares.
- Amostra 7, panos limpeza contaminados com óleos - restos de malha de algodão, poliamida, elastanos, poliéster, polipropileno, resultantes do processo de confecção e que são utilizados em limpeza de máquinas, encontrando-se contaminados essencialmente com óleos de lubrificação.
- Amostra 8, briquetes de algodão - algodão de algodão que é formado numa tecelagem e que é posteriormente colocado em forma de briquetes.

- Amostra 9, fibras têxteis - mistura de fibras têxteis processadas e não processadas. São sobras de fios do processo de tecelagem juntamente com ourelas dos tecidos que são cortadas nos teares.
- Amostra 10, fibras têxteis não processadas contaminadas com óleos - restos de fios de algodão utilizados para limpeza de máquinas.
- Amostra 11, plástico - fita de arquear de PE .
- Amostra 12, fibras têxteis - mistura de fibras têxteis processadas e não processadas, mistura de várias fibras com predominância do algodão.
- Amostra 13, fibras têxteis processadas - ourelas resultantes do corte das extremidades do tecido.
- Amostra 14, panos contaminados com óleo e nafta - panos resultantes de peças confeccionadas que são utilizados em limpezas.
- Amostra 15, fibras têxteis processadas – ourelas de tecidos, barras de toalhas, cuja composição é algodão e possivelmente poliéster.
- Amostra 16, fibras têxteis não processadas - algodão em rama.
- Amostra 17, absorventes/trapos contaminados com óleos - trapos e/ou fio de algodão contaminados com óleos de manutenção de máquinas e/ou eventuais derrames de óleos ou produtos químicos.

#### **4.2.2 Caracterização dos resíduos sólidos seleccionados**

Os resíduos apresentaram, em geral, um poder calorífico superior não desprezável, valores baixos de perda a 105°C e baixo teor de cinzas. Os

valores obtidos para cada uma das amostras em estudo encontram-se indicados na tabela 14.

**Tabela 14- Caracterização dos resíduos**

<b>Amostra</b>	<b>Perda a 105°C (%)</b>	<b>PCS (kcal/kg em base seca)</b>	<b>Teor de Cinzas 850°C (%)</b>
1	< 0,1	5500	0,3
2	5,6	4000	1,4
3	5,5	4100	0,5
4	3,2	4200	8,7
5	5,5	3500	10,9
6	0,3	5800	5,9
7	1,3	8300	0,5
8	6,1	4000	1,3
9	5,3	4100	0,3
10	4,4	5200	1,1
11	0,4	10400	15,0
12	0,8	5300	0,3
13	4,8	4000	0,2
14	37,1	4500	7,7
15	5,0	4000	0,7
16	5,5	4000	3,2
17	4,3	5400	1,2

Uma vez que o poder calorífico indica a energia disponível no combustível, quanto mais alto for o seu valor, maior é a energia contida, maior será a energia libertada. Para o poder calorífico superior das amostras foram encontrados valores que variam entre 3500 e 10400 Kcal/Kg, em base seca. Resultados idênticos também encontrados por Thipse et al [66], Yang et al [19] e Ryu et al [20,29]. Quando comparados estes valores obtidos com os valores de poder calorífico de alguns materiais sólidos já considerados combustíveis, verificou-se serem da mesma ordem de grandeza, por exemplo [67]:

- Resíduos agrícolas:
  - Palha, sementes: 4410 Kcal/Kg;

- Cana-de-açúcar: 4142 Kcal/Kg;
- Materiais fósseis:
  - Carvão betuminoso: desde 6900 a 8600 Kcal/Kg (em base seca e livre de cinzas);
  - Coque (produzido através da destilação destrutiva do carvão): desde 6200 a 7600 Kcal/Kg (em base seca);
  - Lenhite: desde 5300 a 6100 Kcal/Kg (em base seca e livre de cinzas);
- Madeira:
  - *Eucalyptus Globulus*: 4596 Kcal/Kg;
  - *Eucalyptus Camaldulensis*: 4641 Kcal/Kg;
  - *Casuarina equisetifolia*: 4646 Kcal/Kg;

Diante destes resultados, considera-se que os valores apresentados pelos resíduos não devem ser considerados desprezáveis, propondo-se caso não haja nenhuma limitação por parte de outro parâmetro, que seja feita a recuperação dessa energia neles contida.

Com exceção da amostra 14, que apresenta uma perda a 105°C de 37%, todas as outras amostras apresentam valores abaixo dos 6,5%. Esta é uma informação importante na fase de selecção e dimensionamento dos equipamentos, trata-se de um parâmetro com grande influência nos processos térmicos. O elevado valor da amostra 14 (panos contaminados com óleos e nafta) poderá ser consequência de uma elevada presença de água e voláteis que se evaporam a esta temperatura. O processo de evaporação absorve energia durante a combustão, originando uma perda de calor e um decréscimo do rendimento térmico. Quanto maior a perda a 105°C menor poderá ser o poder calorífico, influenciando assim negativamente este valor.

Relativamente ao teor de cinzas, as amostras 1, 3, 7, 9, 12, 13 e 15 destacam-se por apresentarem um valor abaixo de 1,0%. As restantes amostras apresentam valores que variam desde 1,1 a 15%. Este parâmetro é variável de acordo com a composição química de cada amostra. Se a amostra é rica em

minerais o conteúdo em cinzas será maior. Estas apresentam uma influência negativa no poder calorífico, sendo o seu valor menor quanto maior for o teor de cinzas. Para além disso, a existência de grandes quantidades pode também provocar outros inconvenientes, entre eles a redução da troca térmica dos sistemas de água/vapor e com isso reduzir a quantidade de calor que poderia ser obtida pelo combustível.

Problemas relacionados com as cinzas, tais como incrustações, corrosão, erosão são um dos maiores obstáculos para a utilização de uma grande variedade de resíduos como combustíveis para a produção de calor e electricidade através de processos de conversão térmica [34]. A presença de alguns elementos nas cinzas podem fazer com que elas derretam formando escória líquida (a cinza amolece, funde, flui e solidifica) e como consequência ocorrer a obstrução, isolamento, erosão e corrosão de tubagens e equipamentos auxiliares, aumentando desta forma os custos de manutenção dos sistemas. Exemplo desses elementos é o Ca e Mg, estes facilitam o derretimento das cinzas. Contrariamente a estes, o K dificulta. Outros elementos como o V, S, Na e Cl são conhecidos por causarem aglomeração, estando normalmente associados com a formação de compostos de baixo ponto de fusão [39]. As cinzas têm assim um impacto significativo sobre o funcionamento, concepção e até escolha de um sistema para valorização energética dos resíduos. Por outro lado, concentrações elevadas de alguns metais pesados tóxicos tais como As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb e Zn, sais solúveis e outros compostos perigosos impossibilitam a utilização directa das cinzas (valorização) ou a sua deposição em aterro, sendo necessário proceder a um pré-tratamento. A libertação destes elementos poluentes terá um potencial impacto negativo na qualidade do ambiente, saúde humana e fontes de água (subterrâneas ou superficiais). Por todos estes factos, é muito importante ter-se conhecimento da composição química das cinzas. Os resultados da caracterização química das cinzas dos resíduos em estudo são apresentados na tabela 15, sendo os dados expressos sob a forma de óxidos, com excepção dos metais pesados.

Tabela 15- Composição química das cinzas

Amostra	Concentração (%)											Concentração metais pesados (ppm)							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
1	8,4	-----	4,7	-----	2,3	0,80	-----	66	0,99	16	-----	-----	840	-----	-----	-----	-----	-----	-----
2	28	27	0,44	1,5	1,6	3,5	0,22	-----	1,3	31	5,6	370	300	-----	240	-----	-----	-----	2700
3	-----	17	6,1	4,6	40	10	0,12	-----	13	-----	2,4	910	44700	-----	700	-----	-----	-----	1200
4	20	-----	49	-----	-----	1,3	-----	-----	0,95	25	-----	3200	230	-----	-----	-----	9600	-----	13200
5	36	9,7	0,41	1,1	2,1	1,2	-----	-----	1,6	46	0,077	6500	450	-----	-----	-----	400	-----	880
6	-----	5,5	0,13	-----	0,053	-----	-----	-----	0,22	-----	94	-----	160	-----	-----	-----	-----	-----	-----
7	-----	25	-----	8,2	5,1	2,0	0,090	-----	34	-----	24	500	2300	-----	-----	600	-----	-----	5800
8	14	20	2,0	11	2,5	11	0,20	-----	8,8	28	1,4	1300	80	-----	1900	-----	140	-----	2500
9	-----	35	2,7	2,3	1,4	17	-----	-----	7,3	32	2,6	1500	1700	-----	-----	-----	-----	-----	-----
10	5,9	18	4,8	18	14	13	0,18	-----	10	13	1,2	-----	8200	-----	2100	-----	-----	-----	10900
11	-----	64	14	2,2	-----	12	0,13	-----	5,2	-----	-----	-----	7800	-----	-----	-----	3100	-----	770
12	-----	2,0	-----	-----	0,33	0,67	< 0,050	-----	0,59	13	83	-----	1700	-----	-----	-----	2600	-----	340
13	-----	62	14	2,5	0,47	11	0,19	-----	6,1	-----	2,5	850	3900	-----	-----	-----	-----	-----	740
14	-----	-----	7,4	7,6	39	0,25	0,16	26	12	-----	-----	1000	35600	450	900	-----	-----	700	14400
15	-----	32	4,5	1,6	14	25	0,14	-----	12	9,7	0,36	300	2300	-----	200	-----	-----	-----	180
16	-----	50	5,8	4,2	11	18	0,25	-----	11	-----	< 0,050	-----	300	-----	-----	-----	-----	-----	420
17	-----	17	4,0	16	30	12	0,19	-----	17	-----	0,63	1900	5800	3200	1900	-----	-----	-----	980

Com base nos dados da composição química das cinzas, pode-se observar que estas são constituídas fundamentalmente por:

- Amostra 1, ourelas:  $\text{Na}_2\text{O}$ , contendo também quantidades razoáveis de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}$  e um alto teor de  $\text{Cu}$ .
- Amostra 2, embalagens de papel contaminadas com PVC: aluminossilicatos e  $\text{CaO}$ , apresentando um alto teor de  $\text{Zn}$ .
- Amostra 3, briquetes de algodão:  $\text{K}_2\text{O}$ , apresentando ainda quantidades significativas de  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cl}$  e metais pesados ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ), destacando-se a elevada concentração de  $\text{Cu}$ .
- Amostra 4, papel transferência contaminado com restos de pasta: Cloro e aluminossilicatos. Alguns metais pesados em concentrações elevadas estão também presentes ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Sb}$  e  $\text{Cr}$ ).
- Amostra 5, papel transferência: aluminossilicatos. Metais pesados como  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$  e  $\text{Sb}$  aparecem em quantidades significativas enquanto que a concentração de  $\text{Cr}$  é elevada.
- Amostra 6, restos de pasta seca:  $\text{TiO}_2$ .
- Amostra 7, panos limpeza contaminados com óleos:  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{TiO}_2$ . Apresentam também elevadas concentrações de  $\text{Zn}$  e  $\text{Cu}$  e quantidades significativas de  $\text{Cr}$  e  $\text{Pb}$ .
- Amostra 8, briquetes de algodão: aluminossilicatos,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , e  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Contêm também quantidades significativas de alguns metais pesados ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  e  $\text{Cr}$ ).
- Amostra 9, fibras têxteis:  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$ . Com quantidades significativas de  $\text{MgO}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , bem como de alguns metais pesados ( $\text{Cu}$  e  $\text{Cr}$ ).

- Amostra 10, fibras têxteis não processadas contaminadas com óleos:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Apresentam também elevados teores de  $\text{Zn}$  e  $\text{Cu}$ .
- Amostra 11, plástico:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cl}$  e  $\text{MgO}$ , com elevados teores de  $\text{Cu}$  e  $\text{Sb}$ .
- Amostra 12, fibras têxteis:  $\text{TiO}_2$ , apresentando quantidades significativas de  $\text{Sb}$  e  $\text{Cu}$ .
- Amostra 13, fibras têxteis processadas:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cl}$  e  $\text{MgO}$ , com uma quantidade significativa de  $\text{Cu}$ .
- Amostra 14, panos contaminados com óleo e nafta: metais alcalinos e  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Estas cinzas são as que apresentam mais metais pesados, alguns dos quais com concentrações muito elevadas.
- Amostra 15, fibras têxteis processadas:  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{SiO}_2$ , com quantidade significativa de  $\text{Cu}$ .
- Amostra 16, fibras têxteis não processadas:  $\text{CaO}$  e quantidades significativas de  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
- Amostra 17, absorventes/trapos contaminados com óleos:  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ . Apresentando teores significativos de  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$  e  $\text{Zn}$  e elevados de  $\text{Cu}$  e  $\text{Mo}$ .

Muitos dos elementos presentes nas cinzas, inclusive metais pesados, são utilizados como carga para aumentar certas características químicas ou físicas dos materiais. Um exemplo pode ser a presença de fósforo em algumas amostras, que pode estar relacionada com a aplicação de retardadores de chama a alguns materiais, os quais na sua maioria são constituídos por fosfatos. O uso de estabilizantes, para reter a cor e melhorar a estabilidade ao



calor, pode estar na origem do zinco e cálcio. Os compostos de cálcio frequentemente usados na produção de uma enorme variedade de produtos, como aditivos no revestimento de papel, em tintas/pigmentos e fabrico de plásticos, estão também na origem do cálcio. O titânio pode ser resultado da utilização do dióxido de titânio, o qual, quando finamente dividido, apresenta inúmeras aplicações. Trata-se de um pigmento branco que pode ser utilizado para dar opacidade e brancura a tintas, pastas, papel. Outros pigmentos podem justificar a presença do alumínio, silício, ferro, cobre, crómio. Uma das razões do aparecimento de cloro resulta da existência de PVC, dado que o cloro é utilizado como matéria-prima para a obtenção de PVC. Outra, é o uso de branqueadores cujo agente activo é o cloro.

Os teores de Si, Al, K, Na e Fe são muito importantes, pois são elementos que apresentam fusibilidade, ou seja, capacidade de induzir a fusão a temperaturas baixas. A escolha do processo de conversão térmica terá de ter estes teores em conta para que possa ser utilizada uma temperatura de operação que minimize a ocorrência de fusão destes elementos.

As elevadas concentrações de metais pesados poderão causar problemas ambientais. No entanto, só após testes de lixiviação, através dos quais é avaliada a potencialidade das cinzas libertarem e em que quantidade esses elementos, é que se poderá classificar estas cinzas como sendo ou não perigosas.

#### **4.2.3 Ensaios de DSC-TGA**

Neste ponto, analisa-se o comportamento térmico dos resíduos em duas atmosferas diferentes, através de ensaios de DSC-TGA.

As curvas DSC-TGA obtidas para as diversas amostras são apresentadas nas figuras seguintes (figura nº 24 à figura nº40), as quais ilustram a variação da massa em percentagem (TGA, do lado esquerdo) e o fluxo de calor (DSC, do

lado direito) *versus* temperatura em graus Celsius, utilizando um programa de aquecimento com uma velocidade de 10°C/min, em atmosfera de argon (atmosfera inerte) e atmosfera de ar (atmosfera oxidante).

Com o ensaio em atmosfera inerte, pretende-se visualizar o que pode acontecer num processo de pirólise, comparando com o comportamento da amostra num processo em que ocorre oxidação (ensaio em atmosfera de ar).

### ▪ Amostra 1

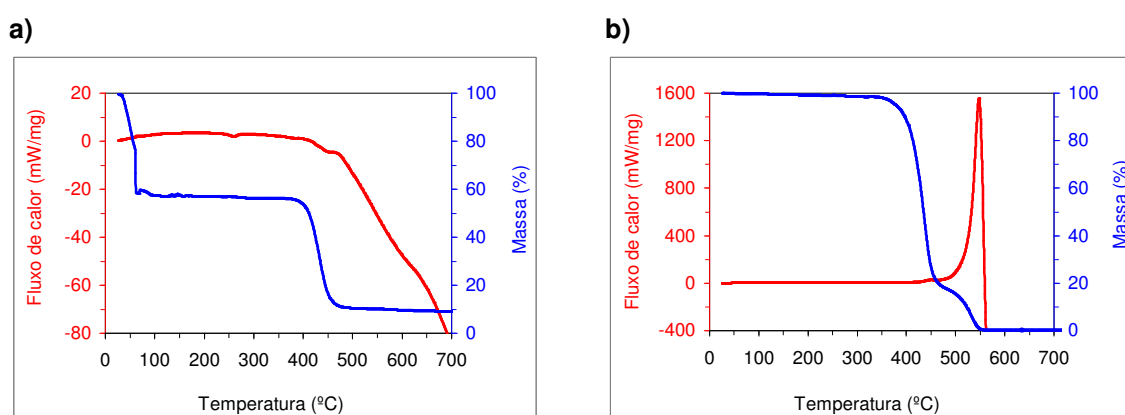
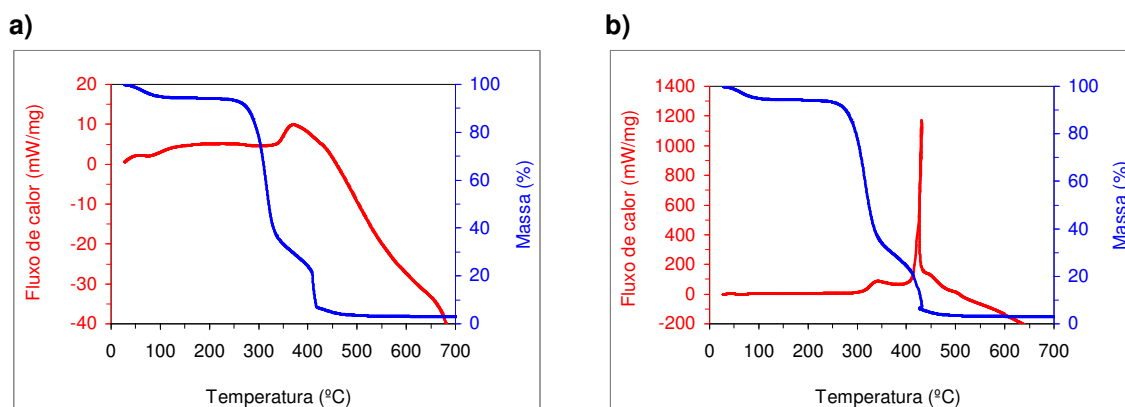


Figura 24- Curvas DSC-TGA da amostra 1, em atmosfera de a) argon e b) ar

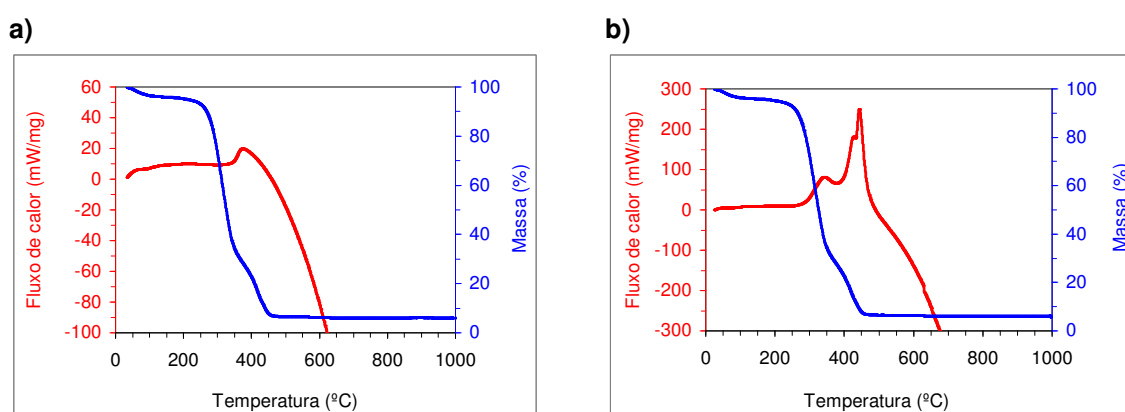
A amostra 1 apresenta um perfil de decomposição térmica diferente quando sujeita às duas atmosferas. Na figura 24, pode observar-se que em atmosfera inerte, a amostra apresenta duas etapas de perda de massa. Terminando o processo de decomposição à temperatura de 490°C, e obtendo um sólido residual de cerca 14% da massa inicial. A esta temperatura o produto maioritário será a fracção líquida (gases condensáveis – óleos), obtendo-se também a maximização do rendimento em fracção sólida. Em atmosfera oxidante, o perfil de decomposição indica mais uma etapa de perda de massa a qual inicia-se aproximadamente à temperatura final do processo em atmosfera inerte, o que poderá indicar que parte do sólido residual resultante do processo em atmosfera inerte, é material carbonáceo que não se decompõe completamente só por acção do calor, mas que com a introdução de oxigénio verifica-se a sua combustão (pico exotérmico na curva DSC) e é possível a

continuidade do processo, resultando no final apenas cerca de 0,30% de resíduo (cinzas).

### ▪ Amostras 2 e 8



**Figura 25-** Curvas DSC-TGA da amostra 2, em atmosfera de a) argônio e b) ar



**Figura 26-** Curvas DSC-TGA da amostra 8, em atmosfera de a) argônio e b) ar

Através da análise das figuras 25 e 26, que correspondem respectivamente ao perfil de decomposição térmica das amostras 2 e 8, constata-se que para estas amostras o comportamento de decomposição térmica não depende da atmosfera na qual se realiza o ensaio, já que os resultados obtidos para cada uma dessas atmosferas é semelhante. Cada uma das amostras apresenta, em ambas as atmosferas, o mesmo número de etapas de degradação, ocorrendo aproximadamente a mesma percentagem de perda de massa no mesmo intervalo de temperaturas, obtendo no final do processo o mesmo teor de

sólidos residuais. Denota-se assim que a presença de oxigênio não tem influência na decomposição destas amostras.

### ■ Amostras 3, 5, 9 e 12

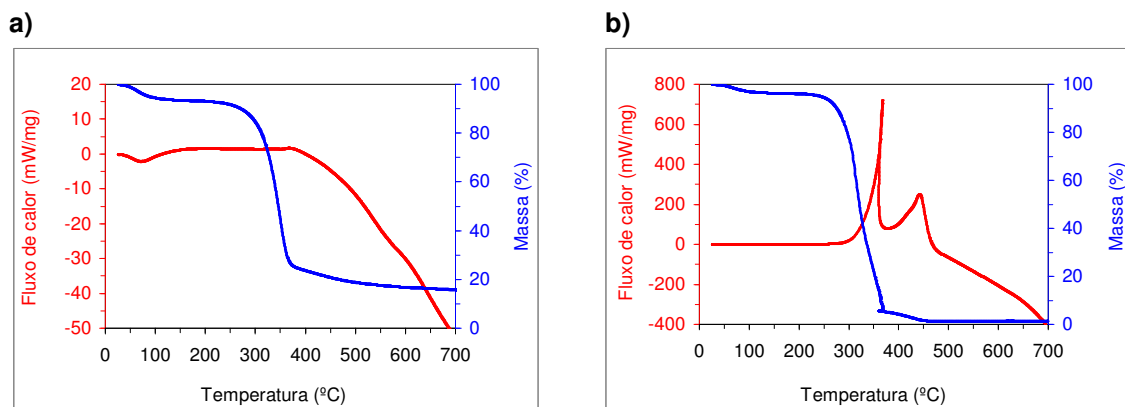


Figura 27- Curvas DSC-TGA da amostra 3, em atmosfera de a) árgon e b) ar

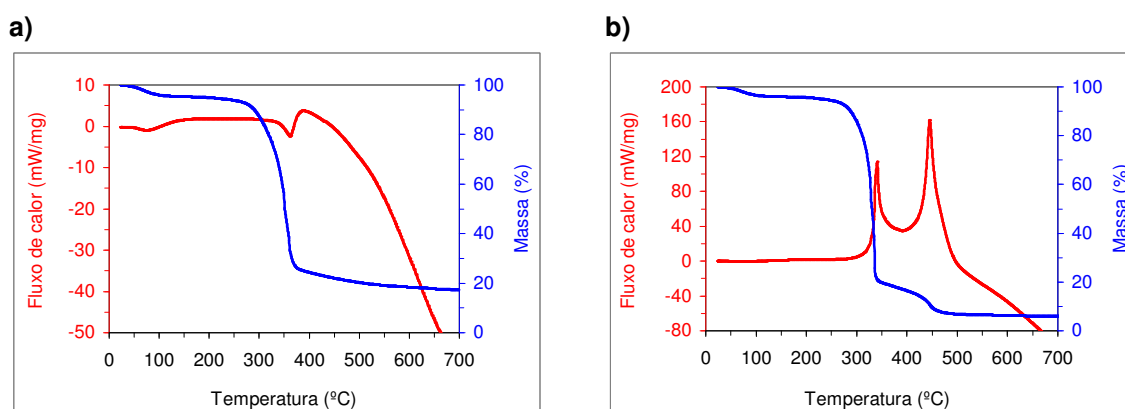


Figura 28- Curvas DSC-TGA da amostra 5, em atmosfera de a) árgon e b) ar

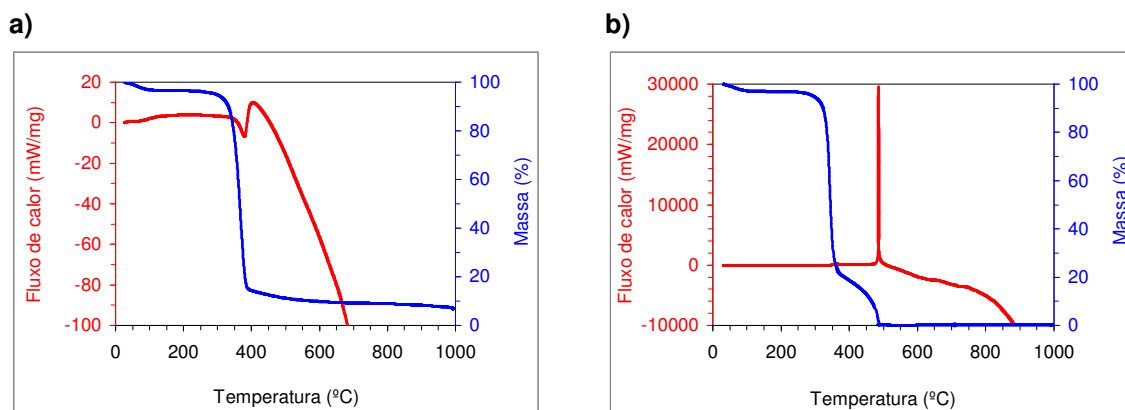
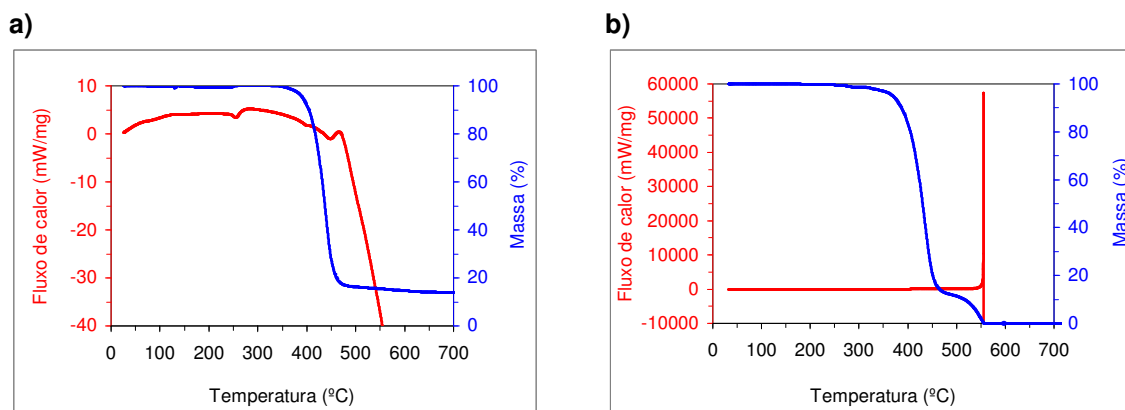


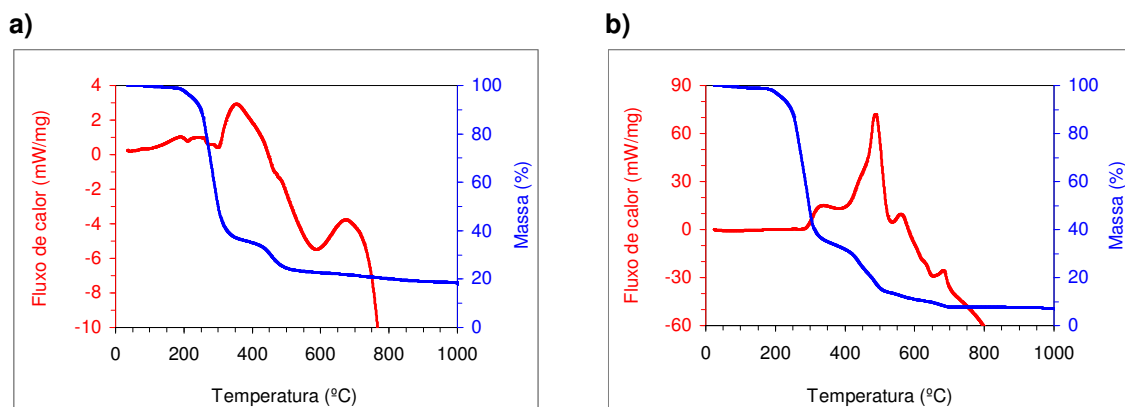
Figura 29- Curvas DSC-TGA da amostra 9, em atmosfera de a) árgon e b) ar



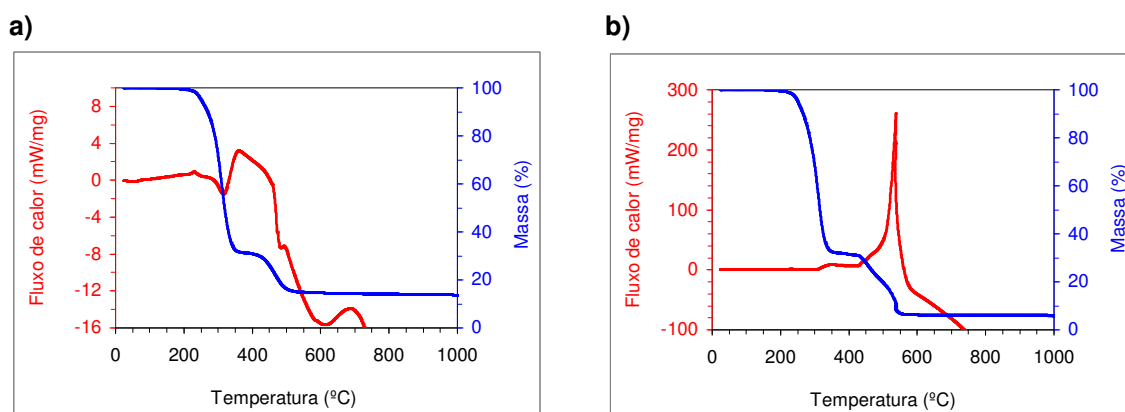
**Figura 30- Curvas DSC-TGA da amostra 12, em atmosfera de a) árgon e b) ar**

As curvas de DSC-TGA obtidas para as amostras 3, 5, 9, 12, (figura 27, 28, 29 e 30 respectivamente), mostram que a decomposição destas amostras não é total quando o processo decorre em atmosfera inerte. Constata-se quando o processo ocorre em atmosfera oxidante, a existência de mais uma etapa de perda de massa, à semelhança do que acontece com a amostra 1. Indicando assim que é possível a ocorrência de mais degradação quando em presença de oxigénio, existindo oxidação de material carbonáceo não degradado que entra em combustão (evidência de pico exotérmico no intervalo a que decorre essa etapa, na curva DSC), obtendo-se um inferior teor de sólido residual final e um maior de gases.

#### ▪ Amostras 4 e 6



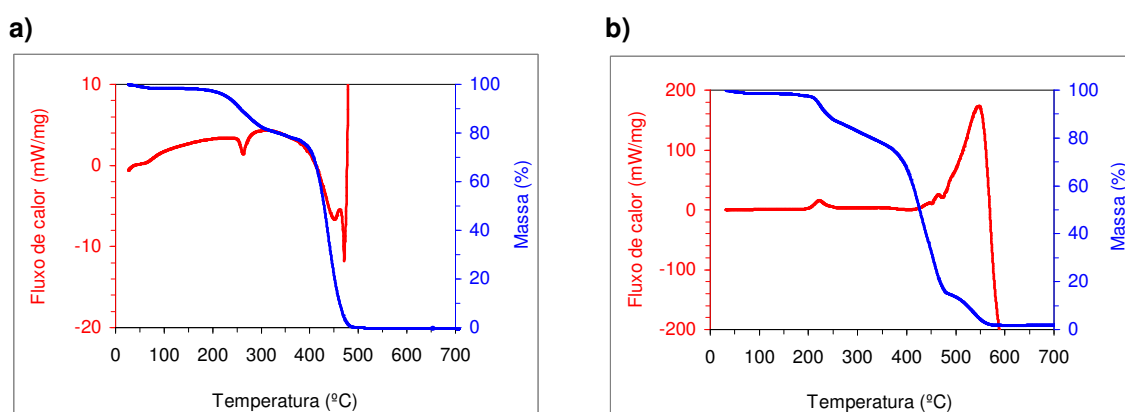
**Figura 31- Curvas DSC-TGA da amostra 4, em atmosfera de a) árgon e b) ar**



**Figura 32- Curvas DSC-TGA da amostra 6, em atmosfera de a) árgon e b) ar**

Constata-se que as amostras 4 e 6, nas duas diferentes atmosferas, apresentam o mesmo número de etapas de degradação, a ocorrerem nos mesmos intervalos de temperatura, com os processos a terminarem também à mesma temperatura. No entanto verifica-se, quando em atmosfera oxidativa, uma maior perda de massa na última etapa de decomposição, podendo indicar a existência de algum constituinte da amostra que se degrade naquele mesmo intervalo de temperaturas, mas só através de combustão (pico exotérmico na curva DSC) com aumento de rendimento em gases.

#### ▪ Amostra 7



**Figura 33- Curvas DSC-TGA da amostra 7, em atmosfera de a) árgon e b) ar**

Pela análise da curva de TGA da amostra 7, em atmosfera inerte (figura 33 a), observa-se que a amostra degrada-se totalmente tendo como temperatura final

de processo uma temperatura de 480°C não resultando sólido residual. De notar que a temperaturas baixas de operação e numa atmosfera inerte, é favorecido o rendimento da fracção sólida e de combustível líquido e que parte dessa fracção sólida pode-se transformar em combustível líquido, em especial, se a temperatura não atingir valores muito superiores a 450°C. Sendo neste caso assim o produto constituído apenas por voláteis, maioritariamente voláteis condensáveis. Analisando agora a curva de TGA, em atmosfera de ar, verifica-se a existência de mais uma etapa de perda de massa no perfil de decomposição térmica indicando a ocorrência de combustão de material carbonáceo, resultando no entanto alguma quantidade de cinzas.

#### ▪ Amostras 10 e 14

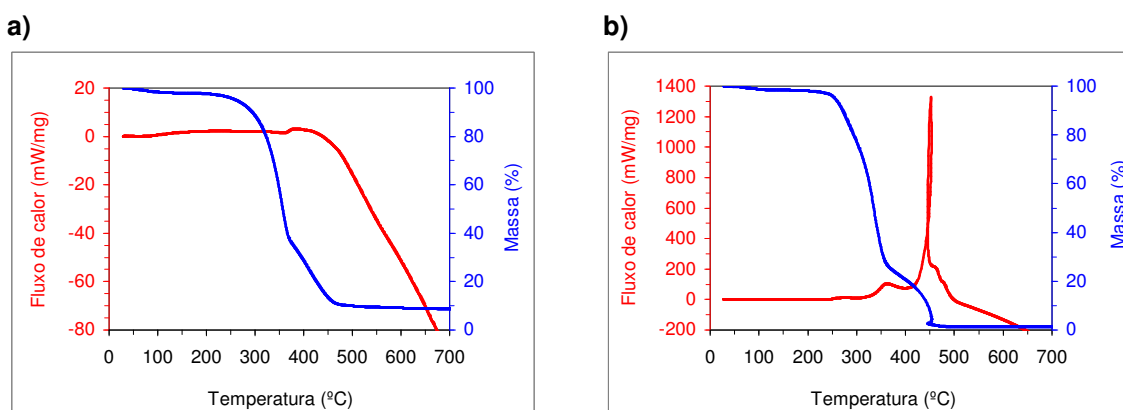


Figura 34- Curvas DSC-TGA da amostra 10, em atmosfera de a) árgon e b) ar

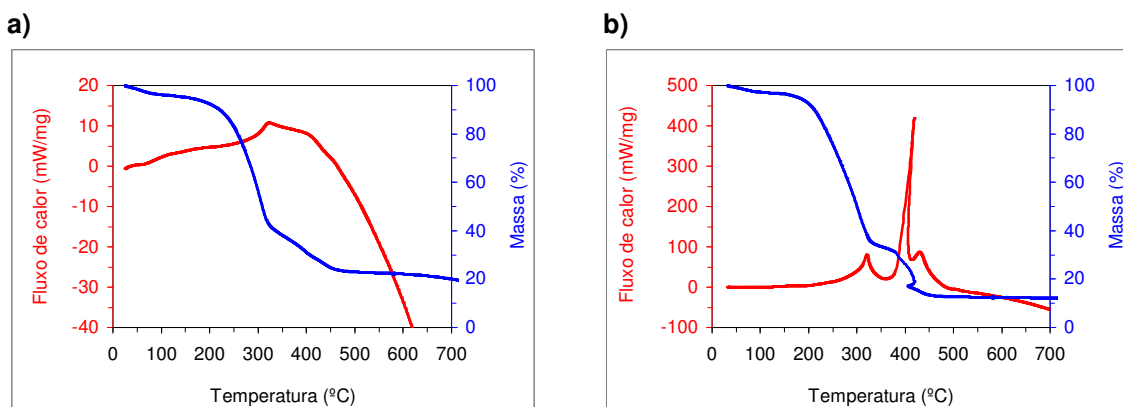
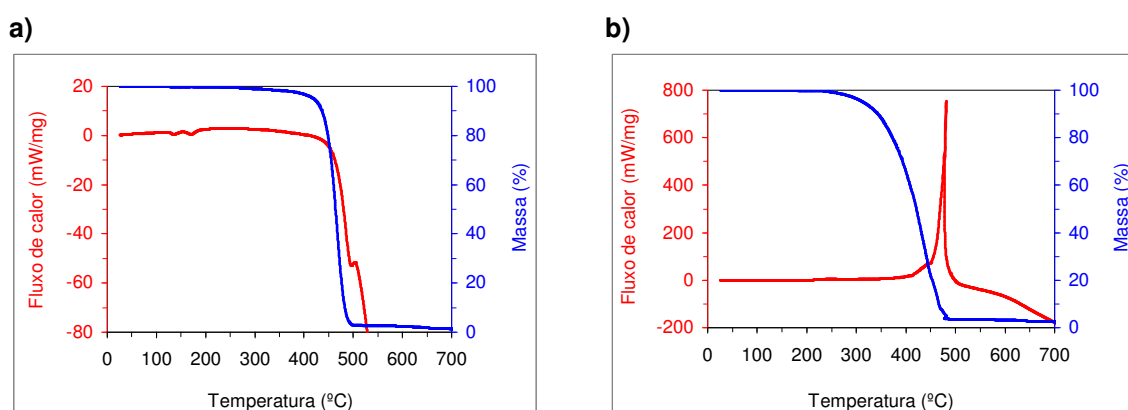


Figura 35- Curvas DSC-TGA da amostra 14, em atmosfera de a) árgon e b) ar

Analizando as figuras das amostras 10 e 14, verifica-se que o perfil de decomposição destas amostras é caracterizado pelo mesmo número de etapas de perda de massa, independentemente da atmosfera a que ocorra o processo de decomposição térmica. Verificando-se que em presença de oxigénio se consegue uma maior perda de massa na segunda etapa e no final do processo um menor teor de sólido residual.

#### ▪ **Amostra 11**



**Figura 36- Curvas DSC-TGA da amostra 11, em atmosfera de a) árgon e b) ar**

A figura 34 apresenta as curvas de TGA obtidas para a amostra 11, nas duas diferentes atmosferas, onde se observa que em ambas as situações, o processo de decomposição da amostra 11 ocorreu numa única etapa. Observa-se ainda que esta amostra apresenta maior estabilidade térmica em presença de atmosfera inerte, constatando-se que o seu processo de decomposição começa a uma temperatura mais elevada que quando em atmosfera de ar. Não havendo contudo diferença significativa na quantidade de sólido residual.



### ■ Amostras 13, 15 e 16

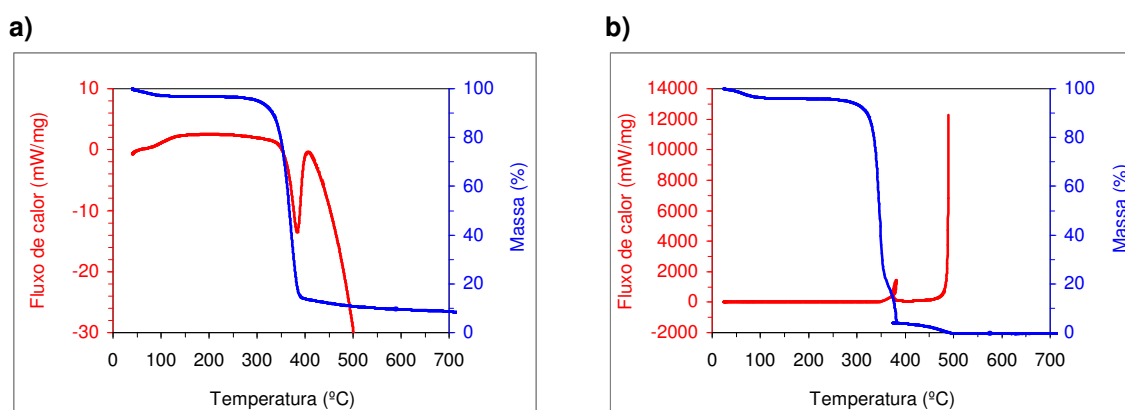


Figura 37- Curvas DSC-TGA da amostra 13, em atmosfera de a) argônio e b) ar

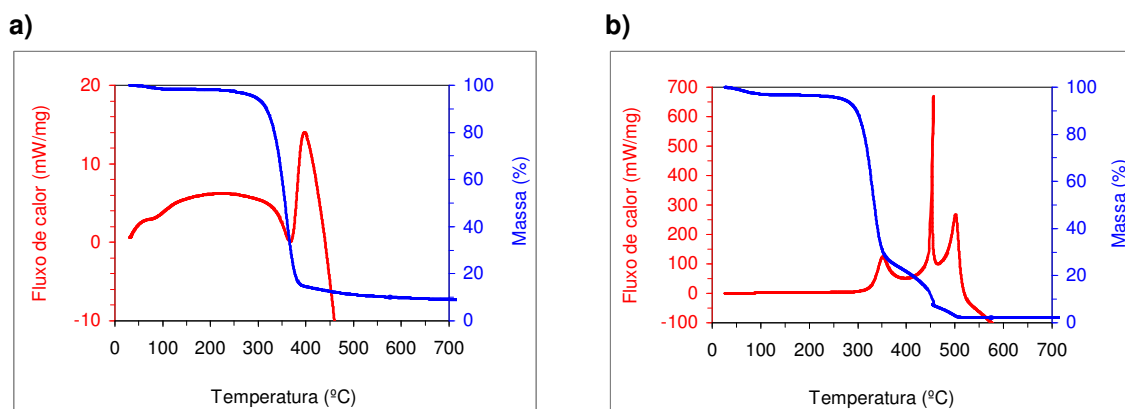


Figura 38- Curvas DSC-TGA da amostra 15, em atmosfera de a) argônio e b) ar

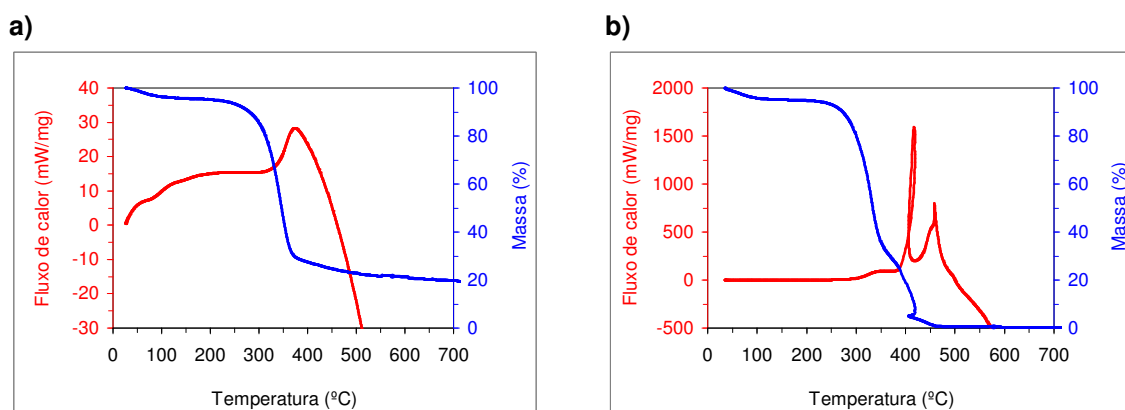
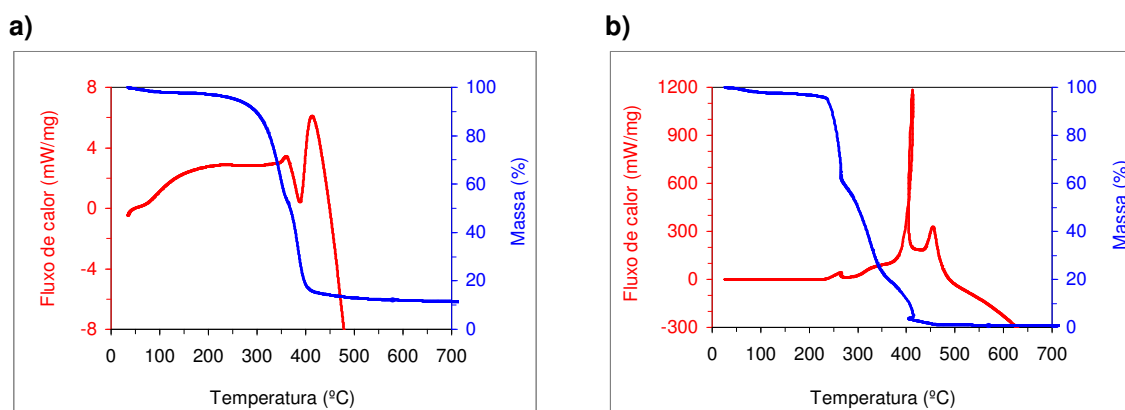


Figura 39- Curvas DSC-TGA da amostra 16, em atmosfera de a) argônio e b) ar

Da análise das figuras das amostras 13, 15 e 16 verifica-se que estas amostras apresentam mais etapas de degradação quando o processo ocorre em atmosfera de ar do que em atmosfera inerte, sendo que em presença de

oxigénio existem reacções de oxidação ocorrendo combustão com formação de mais quantidade de gases, resultando assim numa menor percentagem de sólido residual. A existência de mais etapas de degradação e a diminuição da quantidade de sólido residual indica como já referido anteriormente, que alguns dos constituintes das amostras não se degradam apenas com a acção do calor ficando assim ainda matéria não pirolizada, necessitando da presença de oxigénio para que tal aconteça, ocorrendo assim a sua oxidação degradando-se por combustão.

#### ▪ Amostra 17



**Figura 40- Curvas DSC-TGA da amostra 17, em atmosfera de a) árgon e b) ar**

As curvas de TGA da amostra 17, mostram que esta apresenta uma menor estabilidade térmica quando em atmosfera de ar, constatando-se que apesar da sua decomposição térmica começar em ambas as atmosferas por volta da mesma temperatura (próxima a 200°C), a etapa inicial de degradação (a primeira perda de massa corresponde à eliminação de água e voláteis e não à etapa inicial de degradação da amostra) é mais rápida e acontece num mais curto intervalo de temperaturas quando está presente oxigénio. Verifica-se ainda, à semelhança do que acontece com outras amostras já analisadas, a existência de mais etapas de perda de massa em atmosfera de ar do que em atmosfera inerte, resultado da degradação de outros constituintes apenas quando em presença de oxigénio, resultando numa menor percentagem de

sólido residual (0,80% quando em atmosfera de ar contrariamente aos 11% em atmosfera inerte).

Em suma, podem ser feitas as seguintes observações:

- Independentemente da atmosfera a que decorra o processo de decomposição térmica das amostras, estas apresentam uma pequena perda de massa inicial (à excepção da amostra 1, figura 24-a), a qual pode ser atribuída à eliminação de água e voláteis;
- Segue-se uma etapa, a primeira da decomposição das amostras, considerada a principal (em alguns casos, única etapa de decomposição, nomeadamente em atmosfera inerte), onde ocorre a maior perda de massa;
- Em atmosfera de ar, o processo apresenta mais etapas de degradação, indicando a existência de material carbonáceo que não se degrada apenas com a acção do calor, mas que em presença de oxigénio ocorre a sua combustão;
- Em qualquer uma das atmosferas a decomposição das amostras termina a temperaturas baixas, não ultrapassando os 600°C. Nesta gama de temperaturas, no caso do processo decorrer em atmosfera inerte, obtém-se a maximização do rendimento em fracção sólida e líquida, sendo a restante correspondente à fracção gasosa. Por sua vez, decorrendo em presença de oxigénio verifica-se uma maior decomposição das amostras, resultando numa menor quantidade de sólido residual.

## **5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES DE TRABALHO**

Das 299 empresas têxteis consultadas, apenas se obteve resposta de 18. Tratando-se assim de uma pequena amostra, o que não permite um diagnóstico quantitativo eficiente dos resíduos sólidos industriais produzidos na região do Vale do Ave. No entanto devido ao tipo de empresas e às respostas obtidas, a tipologia dos resíduos foi abrangida quase na sua totalidade.

O estudo de valorização energética foi realizado apenas para resíduos de seis empresas, tendo sido seleccionados aqueles cujo destino final é a deposição em aterro ou o armazenamento na própria empresa. Tendo-se verificado que apesar de existir uma hierarquia nas operações de gestão de resíduos, sendo a deposição a última opção, ainda existem muitos resíduos a serem encaminhados para aterro. Foi constatada ainda a falta de conhecimento por parte das empresas de processos alternativos para o tratamento dos seus resíduos

Os resíduos que foram objecto de estudo, apresentam valores de poder caloríficos comparáveis a outros materiais que são considerados combustíveis, não sendo portanto, valores a desprezar. Evidenciaram uma baixa perda a 105°C e baixo teor em cinzas. No entanto algumas cinzas apresentam um alto conteúdo em metais pesados, que caso sejam libertados podem provocar problemas ao ambiente. Pelo que é recomendável a realização de estudos de lixiviação para que se possa perceber qual a sua capacidade de libertação.

A análise térmica dos resíduos mostrou que, independentemente da atmosfera a que decorra a sua decomposição térmica, o processo termina a temperaturas inferiores a 600°C, com uma fracção sólida muito pequena, demonstrando um bom perfil de decomposição. A fracção sólida obtida num processo em atmosfera de ar mostrou ser menor, estando tal facto relacionado com a oxidação de material rico em carbono que no caso do processo em atmosfera inerte, só com a acção do calor não se degrada.

O estudo realizado evidencia que os resíduos apresentam características aceitáveis para uso energético. Pelo que deixo a sugestão que seja feito agora um estudo com ensaios de pirólise e combustão à escala industrial, para avaliar a produção de energia e a análise dos produtos de decomposição térmica.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Chang, Y.M. - On pyrolysis of waste tire: degradation rate and product yields. *Resources, Conservation and Recycling*. Vol. 17 (1996), p. 125-139.
- [2] Castells, X. - Tratamiento y valorización energética de residuos. *Fundación Universitaria Iberoamericana*, 2005.
- [3] Miranda, R.; Sosa\_Blanco, C.; Bustos-Martínez, D.; Vasile, C. - Pyrolysis of textile wastes I. Kinetics and yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 80 (2007), p. 489–495.
- [4] Ryu, C.; Phan, A. N.; Sharifi, V. N.; Swithenbank, J. - Combustion of textile residues in a packed bed. *Experimental Thermal and Fluid Science*. Vol. 31 (2007), p. 887–895.
- [5] Decreto-Lei nº 178/2006 de 05 de Setembro. *Diário da República*.
- [6] Vasconcelos, E. – *Análise da Indústria Têxtil e do Vestuário. Estudo Edit Value. Universidade do Minho*, 2006.
- [7] Peneda, J. A. S. – VII Fórum da Indústria Têxtil. Vila Nova de Famalicão: Outubro, 2005. Resumo.
- [8] Mendes, J. A.; Fernandes, I. – Património e Indústria no Vale do Ave. Vila Nova de Famalicão. *Adrave* (2002), p. 372-389.
- [9] Oliveira, R. – *Tratamento de Resíduo Sólidos. Universidade do Minho*, 2004.
- [10] *Environment nº 39/2001. Euratex – European Apparel and Textile Organization*.

- [11] Campbell, P. E.; McMullan J.T.; Williams, B. C.; Aumann, F. - Co-combustion of coal and textiles in a small-scale circulating fluidised bed boiler in Germany. *Fuel Processing Technology*. Vol. 67 (2000), p. 115–129.
- [12] <http://www.dgge.pt/>
- [13] Energy Yearly statistics 2006. Eurostat Statistical Books. 2008 Edition. ISBN 978-92-79-09566-5.
- [14] McGhee, B.; Norton, F.; Snape, C. E.; Hall, P. J. - The copyrolysis of poly(vinylchloride) with cellulose derived materials as a model for municipal waste derived chars. *Fuel*. Vol. 74: nº 1 (1995), p. 28-31.
- [15] Grover, V. I.; Grover, V. K.; Hogland, W. – Recovering energy from waste – various aspects. *Energy*. Vol. 29 (2004), p. 629-631.
- [16] Vassilev, S. V.; Braekman-Danheux, C.; Laurent, P. - Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste: 1. Phase-mineral and chemical composition. *Fuel Processing Technology*. Vol. 59 (1999), p. 95–134.
- [17] Lapa, N.; Barbosa, R.; Lopes, M. H.; Mendesa, B.; Abelha, P.; Gulyurtlu, I.; Santos Oliveira, J. - Chemical and ecotoxicological characterization of ashes obtained from sewage sludge combustion in a fluidised-bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 147 (2007), p. 175–183.
- [18] Umamaheswaran, K.; Batra, V. S. - Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes. *Fuel*. Vol. 87 (2008), p. 628–638.

- 
- [19] Yang, Y. B.; Phan, A. N.; Ryu, C.; Sharifi, V.; Swithenbank, J.; - Mathematical modelling of slow pyrolysis of segregated solid wastes in a packed-bed pyrolyser. *Fuel*. Vol. 86 (2007), p. 169–180.
- [20] Ryu, C.; Phan, A. N.; Sharifi, V. N.; Swithenbank, J.; - Co-combustion of textile residues with cardboard and waste wood in a packed bed. *Experimental Thermal and Fluid Science*. Vol. 32 (2007), p. 450–458.
- [21] Ohmukai, Y.; Hasegawa, I.; Mae, K. - Pyrolysis of the mixture of biomass and plastics in countercurrent flow reactor Part I: Experimental analysis and modeling of kinetics. *Fuel*. Vol. 87 (2008), p. 3105–3111.
- [22] Baron, J.; Bulewicz, E. M.; Kandefer, S.; Pilawska, M.; Z\_ukowski, W.; Hayhurst, A. N. - The combustion of polymer pellets in a bubbling fluidised bed. *Fuel*. Vol. 85 (2006), p. 2494–2508.
- [23] Aubert, J. E.; Husson, B.; Sarramone, N. - Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement Part 1: Processing and characterization of MSWI fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. B136 (2006), p. 624–631.
- [24] Angyal, A.; Miskolczi, N.; Bartha, L. - Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 79 (2007), p. 409–414.
- [25] Dalai, A. K; Batta, N.; Eswaramoorthi, I.; Schoenau, G. J. – Gasification of refuse derived fuel in a fixed bed reactor for syngas production. *Waste Management*. Vol. 29 (2009), p. 252–258.
- [26] Miranda, R.; Yang, J.; Roy, C.; Vasile, C. - Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC I. Kinetic study. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 72 (2001), p. 469–491.



- 
- [27] Sorum, L.; Gronli, M. G.; Hustad, J. E. – Pyrolysis Characteristics and Kinetics of municipal solid wastes. *Fuel*. Vol. 80 (2002), p. 1217-1227.
- [28] Bébar, L.; Stehlík, P.; Havlen, L.; Oral, J. - Analysis of using gasification and incineration for thermal processing of wastes. *Applied Thermal Engineering*. Vol. 25 (2005), p. 1045–1055.
- [29] Phan, A. N.; Ryu, C.; Sharifi, V. N.; Swithenbank, J. - Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 81 (2008), p. 65–71.
- [30] Lucas, E. F.; Soares, B.G.; Monteiro, E. – Caracterização de Polímeros. Rui de Janeiro – Brasil. E-papers Serviços Editoriais, 2001. p. 213-280. ISBN 85-87922-25-4.
- [31] Monteiro, R. C. C.; Figueiredo, C. F., Alendouro, M.S.; Ferro, M. C.; Davim, E. J. R.; Fernandes, M. H. V. - Characterization of MSWI bottom ashes towards utilization as glass raw material. *Waste Management*. Vol. 28 (2008), p. 1119–1125.
- [32] Lima, A. T.; Ottosenb, L. M.; Pedersenb, A. J.; Ribeiro, A. B. - Characterization of fly ash from bio and municipal waste. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 32 (2008), p. 277–282.
- [33] Li, M.; Xiang, J.; Hu, S.; Sun, L.; Su, S.; Li, P.; Sun, X. - Characterization of solid residues from municipal solid waste incinerator. *Fuel*. Vol. 83 (2004), p. 1397–1405.
- [34] Arvelakis, S.; Frandsen, F.J. - Study on analysis and characterization methods for ash material from incineration plants. *Fuel*. Vol 84 (2005), p. 1725–1738.

- [35] Barros, J. R.; Lopes, M. G.; Correia, A. G. - Escórias de R.S.U. : caracterização mecânica para fins rodoviários. Universidade do Minho. (2006).
- [36] Williams, E. A.; Williams, P. T. - Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 40-41 (1997), p. 347-363.
- [37] Hedman, B.; Burvall, J.; Nilsson, C.; Marklund, S. - PCDD/F in source-sorted waste fractions and emissions from their co-combustion with reed canary-grass. *Waste Management*. Vol. 27 (2007), p. 1580–1592.
- [38] Achilias, D. S. - Chemical recycling of poly(methyl methacrylate) by pyrolysis. Potential use of the liquid fraction as a raw material for the reproduction of the polymer. *European Polymer Journal*. Vol. 43 (2007), p. 2564–2575.
- [39] Yan, R.; Liang, D. T.; Tsen, L. - Case studies—Problem solving in fluidized bed waste fuel incineration. *Energy Conversion and Management*. Vol. 46 (2005), p. 1165–1178.
- [40] Fink, J. K. - Pyrolysis and combustion of polymer wastes in combination with metallurgical processes and the cement industry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 51 (1999), p. 239–252.
- [41] Tecnologias de Gaseificação. INETI – Instituto de Tecnologias Energéticas. ISBN 972-676-173-5.
- [42] Xiao, G.; Ni, M.; Chi, Y.; Jin, B.; Xiao, R.; Zhong, Z.; Huang, Y. - Gasification characteristics of MSW and an ANN prediction model. *Waste Management*. Vol. 29:1(2009), P. 240-244.

- [43] Lemmens, B.; Elslander, H.; Vanderreydt, I.; Peys, K.; Diels, L.; Oosterlinck, M.; Joos, M. - Assessment of plasma gasification of high caloric waste streams. *Waste Management*. Vol. 27 (2007), p. 1562–1569.
  
- [44] Commercial Assessment: Advanced conversion technology (Gasification) for biomass projects. Juniper Consultancy Services, 2007.
  
- [45] Mountouris, A.; Voutsas, E.; Tassios, D. - Solid waste plasma gasification: Equilibrium model development and exergy analysis. *Energy Conversion & Management*. Vol. 47 (2996), p. 1723-1737.
  
- [46] Wetherold, B; Orr, D.; Maxwell, D. - A comparison of Gasification and Incineration of Hazardous Wastes. U.S. Department of Energy: Nacional Energy Technology Laboratory, 2000. DCN 99.803931.02.
  
- [47] Arena, U.; Mastellone, M. L.; Camino, G.; Boccaleri, E. - An innovative process for mass production of multi-wall carbon nanotubes by means of low-cost pyrolysis of polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 91 (2006), p. 763-768.
  
- [48] Moustakas, K.; Xydis, G.; Malamis, S.; Haralambous, K-J; Loizidou, M. - Analysis of results from the operation of a pilot plasma gasification/vitrification unit for optimizing its performance. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 151 (2008), p. 473-80.
  
- [49] Mountouris, A.; Voutsas, E.; Tassios, D. - Plasma gasification of sewage sludge: Process development and energy optimization. *Energy Conversion and Management*. Vol. 49 (2008), p. 2264-2271.

- [50] D' Alessio, G. – Tecnología de gasificación por plasma: Descripción de la tecnología. II Conferencia Internacional sobre la obtención de energía a partir de residuos y biomasa, 2007.
- [51] Marco, I.; Caballero, B. M.; Chomón, M. J.; Laresgoiti, M. F.; Torres, A.; Fernández, G.; Arnaiz S. - Pyrolysis of electrical and electronic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 82 (2008), p. 179–183.
- [52] Marco, I.; Caballero, B. M.; Cabrero, M. A.; Laresgoiti, M. F.; Torres, A.; Chomón, M. J. - Recycling of automobile shredder residues by means of pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 79 (2007), p. 403–408.
- [53] Karaduman, A.; Simsek, E. H.; Cicek, B.; Bilgesü, A. Y. - Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol.60 (2001), p. 179–186.
- [54] Gersten, J.; Fainberg, V.; Garbar, A.; Hetsroni, G.; Shindler, Y. - Utilization of waste polymers through one-stage low-temperature pyrolysis with oil shale. *Fuel*. Vol. 78 (1999), p. 987–990.
- [55] Kumar, A.; Wang, L.; Dzenis, Y. A.; Jones, D. D.; Hanna, M. A. - Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 32:5 (2008), p. 460-467.
- [56] Hwang, I. H.; Matsuto, T.; Tanaka, N.; Sasaki, Y.; Tanaami, K. - Characterization of char derived from various types of solid wastes from the standpoint of fuel recovery and pretreatment before landfilling. *Waste Management*. Vol. 27 (2007), p. 1155–1166.

- 
- [57] Williams, P. T.; Reed, A. R. - Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 70 (2003), p. 563-577.
- [58] Lee, K-H; Shin, D-H - Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction. *Waste Management*. Vol. 27 (2007), p. 168–176.
- [59] Cunliffe, A. M.; Jones, N.; Williams, P. T. - Recycling of fibre-reinforced polymeric waste by pyrolysis: thermo-gravimetric and bench-scale investigations. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 70 (2003), p. 315-338.
- [60] Gomez, E.O.; Cortez, L.A.B.; Perez, J.M.M.; Seye, O; Linero, F.A.B. - Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico. *In Proceedings of the 3. Encontro de Energia no Meio Rural*, 2003, Campinas (SP, Brasil).
- [61] Encinara, J. M.; González; J.F. - Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study. *Fuel Processing Technology*. Vol. 89 (2008), p. 678–686.
- [62] Demirbas, A. - Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. *Fuel*. Vol. 80 (2001), p. 1885-1891.
- [63] Lee, C-G; Kim, J-S; Song, P-S; Choi, G-S; Kang, Y.; Choi, M-J - Decomposition characteristics of residue from the pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*. Vol. 20:1 (2003), p. 133-137.

- [64] Vasile, C.; Pakdel, H.; Mihai, B.; Onu, P.; Darie, H.; Ciocâlțeu, S. - Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 57 (2001), p. 287–303.
- [65] Kaminsky, W.; Predel, M.; Sadiki, A. - Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 85 (2004), p. 1045-1050.
- [66] Thipse S.S.; Sheng C.; Booty M.R.; Magee R.S.; Bozzelli J.W. - Chemical makeup and physical characterization of a synthetic fuel and methods of heat content evaluation for studies on MSW incineration. *Fuel*, Vol. 81 (2002), p. 211-217.
- [67] Domalski, E. S.; Jobe, T. L.; Milne, T. A. - Thermodynamic data for biomass conversion and waste incineration. Solar Technical Information Program of the Solar Energy Research Institute, prepared by the National Bureau of Standards, 1986.



## **ANEXOS**





## ANEXO 1 – INQUÉRITO

### **DADOS REFERENTES À EMPRESA**

Nome:

Morada:

Pessoa de contacto:

Telefone:                      Fax:

### **CARACTERÍSTICAS DA EMPRESA**

Nº Trabalhadores:

Ramo de actividade:

Tipo de matérias-primas	Quantidade (ton)

### **DIAGNÓSTICO AOS RESÍDUOS SÓLIDOS**

Tipo	Quantidade (ton)	Periodicidade de deposição	Destino final

Sim Não

### **REUTILIZAÇÃO, RECICLAGEM OU RECUPERAÇÃO DENTRO DA EMPRESA:**

(Se sim indicar, por favor, qual o tipo de resíduo e o tipo de valorização interna)